

Umlagerung von Bicyclo(n.1.0)alkylcarbenen und Spirocarbenen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Karl-Heinz Pook

aus Stemmen Kr. Schaumburg-Lippe

Marburg 1966

Umlagerung von Bicyclo(n.1.0)alkylcarbenen und Spirocarbenen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Karl-Heinz Pook

aus Stemmen Kr. Schaumburg-Lippe

Marburg 1966



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 5. Mai 1966

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Mai 1966

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Kirmse

Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	9
2. Allgemeiner und theoretischer Teil	11
2.1. Zur Bildungsweise von Carbenen	11
2.1.1. Alkylcarbene aus Tosylhydrazonen	11
2.1.2. Die energetischen Eigenschaften von Carbenen	15
2.2. Umlagerungen von Cyclopropyl-carbenen	18
2.3. Umlagerung von Bicyclo(n.1.0)alkyl-carbenen	26
2.3.1. Synthese der Bicyclo(n.1.0)alkyl-aldehyde	26
2.3.2. Umsetzungen der Tosylhydrazone	28
2.3.2.1. Alkalisch-thermische Spaltung	28
2.3.2.2. Photolyse und thermische Spaltung in Glykol	30
2.4. Umlagerung von Spirocarbenen	36
2.4.1. Synthese der Spiroketone	36
2.4.2. Umsetzungen der Spiroketon-tosylhydrazone	38
2.4.2.1. Spiro(2.4)heptan-(4)-on-tosylhydrazon	38
2.4.2.2. $\Delta^{1.5}$ -Bicyclo(3.2.0)hepten	40
2.4.2.3. 1.2-Dimethylencyclopentan	42
2.4.2.4. Spiro(2.4)heptan-(4)-on-tosylhydrazon-Na-salz : Photolyse	46
2.4.2.5. Spiro(2.5)octan-(4)-on-tosylhydrazon-Na-salz : Photolyse	47
2.4.2.6. $\Delta^{1.6}$ -Bicyclo(4.2.0)octen	49
2.5. Zum Mechanismus der Cyclopropyl-carben-Umlagerung	51
2.6. Zusammenfassung	56

3.	Experimenteller Teil	57
3.1.	exo-6-Bicyclo(3.1.0)hexyl-carben	58
3.1.1.	exo-Bicyclo(3.1.0)hexan-6-carboxaldehyd	58
3.1.2.	Allgemeine Darstellungsmethode für Tosylhydrazone	60
3.1.3.	Methoden zur Zersetzung der Tosylhydrazone	61
3.1.3.1.	Thermisch-alkalische Zersetzung in Diglyme	61
3.1.3.2.	Zersetzung in Glykol/Glykolat	62
3.1.3.3.	Photolyse von Tosylhydrazon-Na-salzen	63
3.1.4.	Analyse und Identifizierung der Reaktionsprodukte	64
3.1.4.1.	exo-Bicyclo(3.1.0)hexan-6- carboxaldehyd-tosylhydrazon: thermisch-alkalische Spaltung	66
3.1.5.	Vergleichssubstanzen	67
3.2.	endo-Bicyclo(3.1.0)hexyl-carben	69
3.2.1.	endo-Bicyclo(3.1.0)hexan-6- carboxaldehyd	69
3.2.2.	Umsetzungen mit dem Tosylhydrazon	72
3.2.2.1.	Thermisch-alkalische Spaltung	72
3.2.2.2.	Photolyse des Na-salzes	73
3.3.	exo-7-Bicyclo(4.1.0)heptyl-carben	73
3.3.1.	exo-Bicyclo(4.1.0)heptan-7- carboxaldehyd	73
3.3.2.	Umsetzungen mit dem Tosylhydrazon	75
3.3.2.1.	Thermisch-alkalische Spaltung	75
3.3.2.2.	Photolyse des Na-salzes	76
3.3.2.3.	Thermisch-alkalische Spaltung in Glykol	77
3.3.3.	Vergleichssubstanzen	78
3.4.	Bicyclo(5.1.0)octyl-carben	79
3.4.1.	Bicyclo(5.1.0)octan-8-carboxaldehyd	79
3.4.2.	Umsetzungen mit dem Tosylhydrazon	83
3.4.2.1.	Thermisch-alkalische Spaltung	83

3.4.3.	Das Exo/Endo Verhältnis der Bicyclo(n.1.0)alkan-carbonsäureester	85
3.5.	Spirocarben (A)	86
3.5.1.	Spiro(2.4)heptan-(4)-on	86
3.5.2.	Umsetzungen mit dem Tosylhydrazon	88
3.5.2.1.	Thermisch-alkalische Spaltung	88
3.5.2.2.	Hydrierungen	90
3.5.2.3.	Photolyse des Tosylhydrazon-Na-salzes	91
3.5.2.4.	Thermisch-alkalische Spaltung in Glykol	92
3.5.4.	Vergleichssubstanzen	95
3.6.	Spirocarben (B)	98
3.6.1.	Spiro(2.5)octan-(4)-on	98
3.6.2.	Umsetzungen mit dem Tosylhydrazon	102
3.6.2.1.	Photolyse des Na-salzes	103
3.6.2.2.	Hydrierungen	105
3.7.	Spektren-Anhang	107
4.	Literaturverzeichnis	113



Digitized by the Internet Archive
in 2026

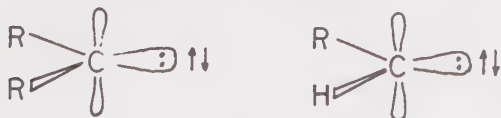
1. Einleitung

Die Entwicklung der modernen organischen Chemie in den letzten 20 Jahren erhielt aus den verschiedensten Richtungen starke Impulse. Einer davon bestand in einer außerordentlich intensiven Erforschung der bei chemischen Reaktionen auftretenden kurzlebigen Zwischenstufen. Hierzu zählen vor allem: die Carboniumionen, Carbanionen, Radikale und Carbene.

Die Carbene bilden die jüngste Gruppe in dieser Reihe. (Die 1964 erschienene Monographie von W. Kirmse¹⁾ gibt eine umfassende Übersicht.) Es sind elektrisch neutrale Moleküle, die einen zweibindigen Kohlenstoff mit zwei weiteren nichtbindenden Elektronen - also ein Elektrophil - aufweisen; sie können, je nach der Spineinstellung der beiden nichtbindenden Elektronen im Singulett- oder Triplettzustand auftreten:



Angesichts der großen Fülle von Reaktionen, bei denen Carbenzwischenstufen durchlaufen werden, nehmen diejenigen, die eine Umlagerung des Kohlenstoffskeletts zur Folge haben, einen vergleichsweise bescheidenen Platz ein. Dies gilt besonders für Alkylcarbene der Struktur:



In der vorliegenden Arbeit wurden umlagerungsfähige, bicyclische Alkylcarbene untersucht, die in Nachbarschaft zum carbenoiden Kohlenstoffatom einen Cyclopropanring enthielten. Die am einfachen Cyclopropyl-carben aufgefundene Umlagerung ²⁾ sollte so auf kompliziertere Systeme ausgedehnt werden und möglicherweise an Hand der Reaktionsprodukte Einblick in den Mechanismus der Reaktion erlauben.

Daneben war die Synthese einiger interessanter, bisher unbekannter bicyclischer Olefine zu erwarten.

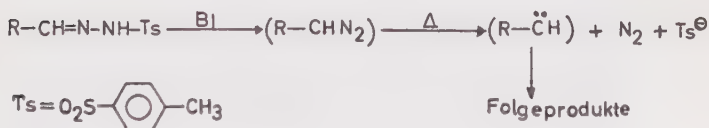
2. Allgemeiner und theoretischer Teil

2.1. Zur Bildungsweise von Carbenen

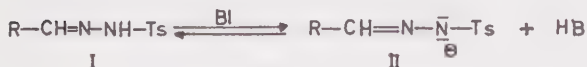
Alkylcarbene aus Diazoverbindungen

2.1.1. Alkylcarbenen aus Tosylhydrazonen

Nur in einfachen Fällen gelingt die Darstellung der Diazoverbindungen als Vorstufe zur Carbenerzeugung. Höhere Alkyldiazoverbindungen sind schwer zugänglich; auch die in neuerer Zeit gefundene Methode der Pyrolyse von Tosylhydrazon-Li-salzen ³⁾ erfordert genügende Substanzmengen und ist zudem nicht bei allen Systemen anwendbar. Einen Ausweg bietet hier die thermisch-alkalische Spaltung von Tosylhydrazonen bei erhöhter Temperatur in protonenfreien Lösungsmitteln, die sogenannte Bamford-Stevens-Reaktion ⁴⁾. Die im Prinzip schon von Meerwein einige Zeit früher aufgefundene Reaktion ⁵⁾ verläuft nach folgendem Schema:

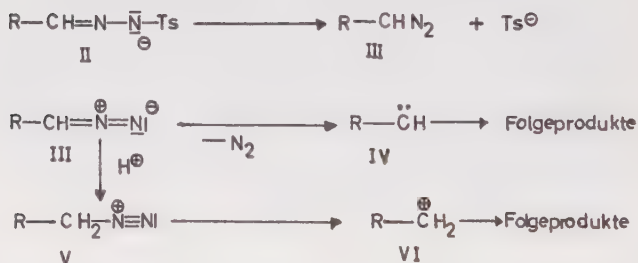


In der Regel wird die Lösung des Tosylhydrazons in eine Suspension überschüssiger Base (NaOCH_3) eingetropft, so daß die Reaktion mit der Ablösung eines Protons und Bildung des konjugaten Anions eingeleitet wird ⁶⁾.



Das (II) entsprechende Salz kann in manchen Fällen isoliert werden und in reiner Form protonenfrei pyrolysiert werden.

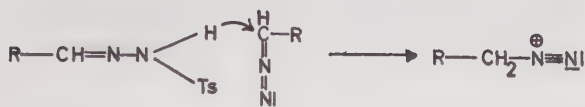
Das Anion (II) eliminiert im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ⁶⁾ p-Toluolsulfinat; die entstehende Diazoverbindung (III), zerfällt unter den Bedingungen der Reaktion (170 - 180°) sofort in Stickstoff und ein Alkylcarben (IV), das unter Bildung seiner intramolekularen Folgeprodukte abreagiert.



In Lösungsmitteln mit Protonendonatoreigenschaften (z.B. Glykol) konkurriert mit dem thermischen Zerfall ein zweiter Reaktionsweg. Unter Protonierung der Diazoverbindung (III) entsteht das äußerst unbeständige Alkyldiazoniumkation (V), das unter Stickstoffabspaltung zum Carboniumion (VI) und dessen Folgeprodukten führt.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Bedingungen so gewählt, daß eine Protonierung der Diazoverbindung weitgehend ausgeschlossen wurde. Das bei der Bildung des Anions (II) entstehende Methanol wird sehr schnell (180°!) entfernt, so daß eine Protonierung nur in verschwindend geringem Maße stattfinden kann.

Eine Protonierung durch noch nicht umgesetztes Tosylhydrazon

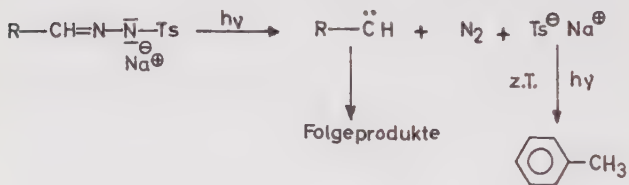
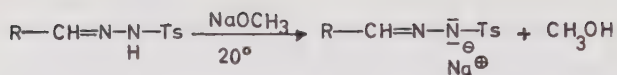


wird durch langsame Zugabe des Tosylhydrazons zu einem großen Basenüberschuß vermieden.

Die Zersetzung der Tosylhydrazone mit überschüssigem Na-methylat bei erhöhter Temperatur garantiert also die Bildung der Diazoverbindung "in situ" und deren carbenoiden Zerfall ⁷⁾. Sie ist somit der Thermolyse der Alkyldiazoverbindungen äquivalent.

Der Gang der Reaktion ist nicht unabhängig von der Natur der Base; allein Alkali-alkoholate garantieren den oben beschriebenen Reaktionsverlauf.

Ein weiterer Weg zur carbenoiden Spaltung der Tosylhydrazone besteht in der Photolyse von Tosylhydrazon-Na-salzen in aprotischen Lösungsmitteln. Dazu wurde, in Anlehnung an Untersuchungen von W.G.Dauben ⁸⁾ das Tosylhydrazon in Diäthylenglykol-dimethyläther mit einer äquivalenten Menge Na-methylat umgesetzt und bei 20° das entstehende Methanol im Vakuum abgezogen. Das in Lösung befindliche Tosylhydrazon-Na-salz wurde photolysiert.



Diese Methode entspricht also weitgehend der Photolyse von Alkyldiazoverbindungen. Wie Dauben zeigen konnte, ist auch hier die Konkurrenz von carbenoidem und kationischem Reaktionsweg möglich; ein Phänomen, das sich am Camphersystem besonders gut demonstrieren läßt ⁸⁾.

2.1.2. Die energetischen Eigenschaften von Carbenen

Carbene können, wie schon eingangs erwähnt, als Molekülfragmente mit einem zweibindigen Kohlenstoff und zwei nichtbindenden Elektronen in einem Singulett (A)- und einem Triplettzustand (B) auftreten:



Im Vergleich zu (B) sollte (A) stärker gewinkelt sein und sich in einer angenähert trigonal-planaren Anordnung befinden. Das leere "p-ähnliche" Orbital steht senkrecht dazu.

Einige grundlegende Erkenntnisse zur Struktur, Energie und Reaktivität derartiger Zwischenstufen wurden am einfachsten Carben, dem aus Diazomethan leicht zugänglichen Methylen ($:\text{CH}_2$) gewonnen.

Die Photolyse von Diazomethan in der Gasphase ergibt zunächst Singulett-methylen (vgl. A) ^{9) 10)}. Der (B) entsprechende Triplettzustand stellt den energieärmeren Grundzustand des Methylen dar. Ein Übergang zwischen beiden (Singulett $\longrightarrow$ Triplett) wird wegen der extrem kurzen Lebensdauer, die keinen intermolekularen Energieaustausch erlaubt, unter normalen Bedingungen nicht realisiert. Nur bei hohen Inertgasdrücken ließ sich Triplett-methylen nachweisen.

Chemische Untersuchungen am Methylen bestätigten diese Befunde.

Eine charakteristische Reaktion des Methylens ist die Einschlebung in C-H Bindungen, ein einstufiger Mehrzentrenprozess :



Man beobachtete diese Reaktion nur bei Singulettmethylen. Triplettmethylen reagiert in Gegenwart von Olefinen bevorzugt unter Addition; es liefert keine Einschlebungssprodukte. Dies geht aus Photolyseversuchen in flüssiger und gasförmiger Phase hervor ^{11) 12)}. Thermischer Zerfall von Diazomethan in der Gasphase läßt ebenfalls anhand der Einschleubungsreaktion auf Singulettmethylen schließen ¹³⁾.

Es erscheint daher die Annahme gerechtfertigt, daß die thermische Spaltung von Diazoverbindungen in flüssiger Phase - wie sie in dieser Arbeit weitgehend angewandt wurde - auch zu Singulettcarbenen führt.

Bei der Reaktion des Methylens mit energetisch verschiedenen C-H Bindungen konstatierte man einen völlig statistischen Angriff: das Methylen diskriminiert nicht zwischen den verschiedenen Bindungen! ^{14) 15)}. Diese mangelnde C-H Bindungsspezifität läßt sich nur mit einem sehr hohen Energieinhalt des reagierenden Methylens erklären.

Nach der Stickstoffabspaltung weist das Carben eine Energieverteilung auf, die von der Boltzmannverteilung (bezogen auf die Reaktionstemperatur) abweicht. Es besitzt eine sogenannte Überschußenergie ⁺), die sich als

⁺)

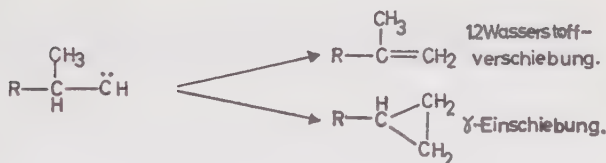
Der endotherme Charakter des Diazomethanzerfalls steht damit nicht im Widerspruch ¹⁷⁾ .

Schwingungsenergie und Elektronenanregungsenergie (Singulettzustand) zu erkennen gibt.

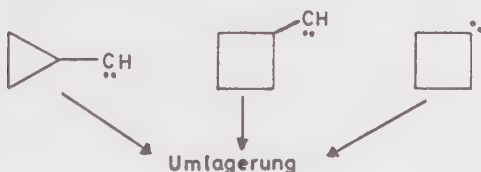
Photochemisch und thermisch erzeugtes Methylen ergibt bei der Einschiebung in C-H Bindungen ein weitgehend ähnliches Reaktionsbild ^{16) 13)}. Man muß daraus die Folgerung ziehen, daß in beiden Fällen vergleichbare Überschußenergien auftreten.

Alkylcarbene reagieren sehr rasch intramolekular ab.

Die wesentlichen Reaktionsmöglichkeiten derartiger Carbene sind:



Umlagerung (Alkylgruppenwanderung !) tritt an stark verzweigten Alkylsystemen auf ¹⁸⁾, Skelettumlagerungen herrschen vor, wenn dem carbenoiden C-Atom kleine Ringe benachbart sind.

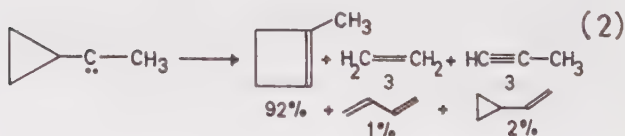
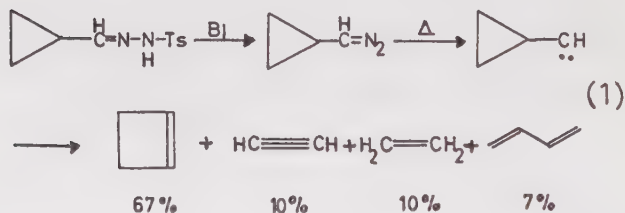


Darüber wird im nächsten Abschnitt ausführlich berichtet.

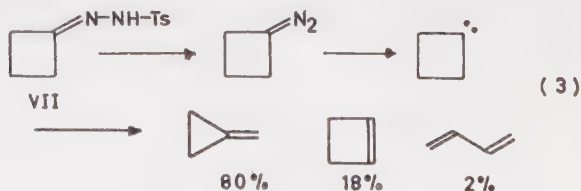
2.2. Umlagerungen von Cyclopropyl-carbenen

Übersicht und Problemstellung

Wie L.Friedman 1960 erstmals zeigen konnte ²⁾, lagert sich Cyclopropyl-carben, erzeugt durch alkalisch - thermische Spaltung des Cyclopropylcarboxaldehyd-tosylhydrazons, überwiegend in Cyclobuten um. Daneben findet Fragmentierung zu Äthylen und Acetylen und Ringsprengung zu Butadien statt.



Bei Cyclopropylmethyl-carben scheint die Umlagerung noch mehr begünstigt. Cyclobutanontosylhydrazon (VII) erfährt weitgehend Ringverengung zum Methylencyclopropan und in geringem Maße 1,2 Wasserstoffverschiebung zu Cyclobuten ²⁾.

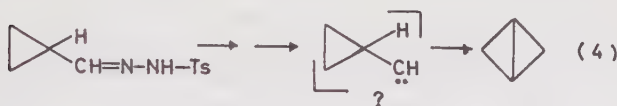


Auffallend ist, daß der schnelle Ablauf der Umlagerungsreaktion zur Bildung von Methylencyclopropan (Gl.1) oder größeren Mengen Vinyl-cyclopropan (Gl.2) keine Chance läßt, und daß die Methylgruppe (Gl.2) offenbar die Umlagerung wirksam begünstigt.

Die Bildung des Butadiens wird weiter unten diskutiert.

Die Ergebnisse wurden von Friedman zunächst nur formal gedeutet und die teilweise Analogie zum Verhalten der Cyclopropylcarboniumionen herausgestellt.

Bei dem Versuch, vermittels der Cyclopropylcarben-Umlagerung Cyclobuten darzustellen, erhielt Frey ¹⁹⁾



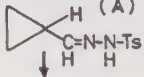
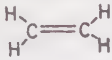
Bicyclo(1.1.0)butan als Hauptprodukt. Die Annahme einer -Einschiebung des Carbens erwies sich als nicht zutreffend, als Friedman 1964 aufschlußreiche Untersuchungen hierzu bekannt gab ⁷⁾. Es stellte sich heraus, daß die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte entscheidend von zwei Faktoren abhängig ist:

- a) von der Menge an Base (= Methylat) und
- b) von den Protonendonatoreigenschaften des verwendeten Lösungsmittels.

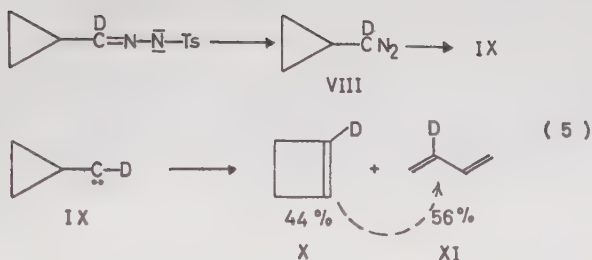
Bicyclo(1.1.0)butan entsteht in nennenswerten Mengen nur in protischem Milieu über sehr energiereiche Cyclopropylcarbinyldiazonium- und Cyclopropyl-carboniumionen (formal) durch eine γ -Einschiebung unter synchronem Ausstoß eines Protons ^{7) 20)}. (vgl.S.24)

Carbenoider Zerfall der in situ gebildeten Diazoverbindung erfolgt nur mit überschüssiger Base (eine Bedingung, die bei der vorliegenden Arbeit immer eingehalten wurde, vgl. S. 61). Friedman fand die folgenden Produktverhältnisse:

Tabelle 1

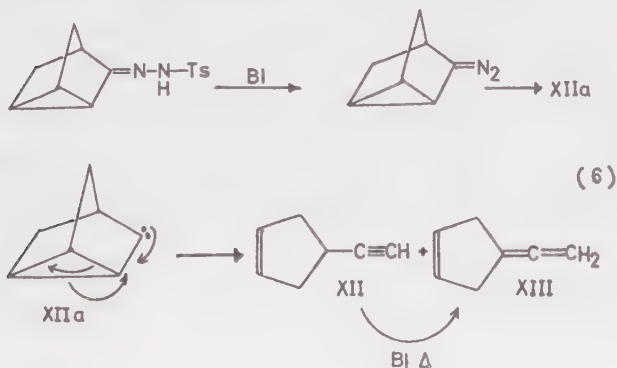
 H (A) $\text{C}=\text{N}-\text{N}-\text{Ts}$ $\text{H} \quad \text{H}$	$\text{NaOCH}_3 \left[\text{Mole} / (\text{A}) \right]$				GLYKOL
	1,8	1,1	1,0	0,8	
 %	41	85	82	26	16
	39	3	3	6	4
	3	2	—	57	79
$\text{HC} \equiv \text{CH}$	8	5	5	4	—
	9	5	5	7	—

Die Bildung von Butadien verläuft nach L. Friedman ⁷⁾ ohne Wasserstoffverschiebung, wie durch Deuterium - markierung gezeigt werden konnte. Die Pyrolyse des Cyclopropylcarboxaldehyd-d-tosylhydrazon-Li-salzes ergibt:



Eine Umwandlung von (X) in (XI) erscheint den Autoren fraglich, sie muß aber auf Grund der Reaktionsbedingungen zumindest in Erwägung gezogen werden.

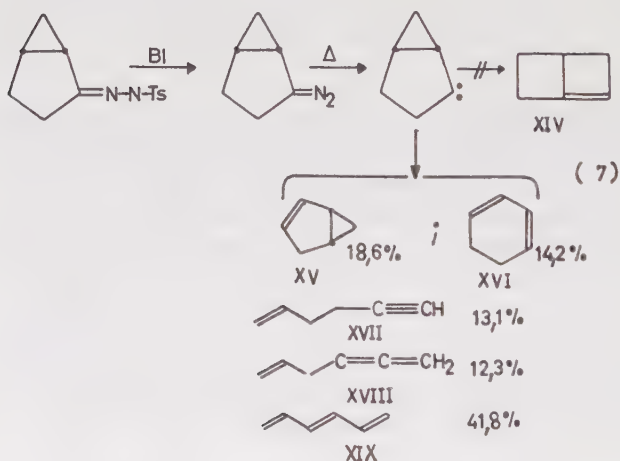
Cyclopropyl-carben reagiert in untergeordnetem Maße unter Fragmentierung zu Äthylen und Acetylen. Diese "Nebenreaktion" erscheint gleichwohl typisch für das System $\triangle-C\cdot$. Sie kann gegebenenfalls zur Hauptreaktion werden: Nortricyclanon-tosylhydrazon liefert ausschließlich 1-Äthynyl-cyclopenten-(3) (XII), sekundär entsteht durch Isomerisierung das Allen (XIII). (S.J.Cristol u. J.K.Harrington ²²).



Naturgemäß ist die "Fragmentierung" hier nur auf das Strukturelement  zu beziehen.

Einen ähnlichen Fall untersuchten P.K.Freeman und D.G.Kuper ²¹⁾.

Bicyclo(3.1.0)hexan-3on-tosylhydrazon, alkalisch-thermisch unter aprotischen Bedingungen zersetzt, erbringt eine Reihe von Reaktionsprodukten :



Die Autoren konnten nachweisen, daß die Reaktion zu 67,2 % (XVII + XVIII + XIX) unter Fragmentierung verläuft, da die Anwesenheit des überschüssigen Methylats zur Isomerisierung (XVII) $\rightarrow$ (XVIII) führt (vgl. ²¹⁾) und das Allen wiederum teilweise zu trans-1.3.5-Hexatrien umgewandelt wird. ⁺).

⁺) Siehe Fußnote Seite 23

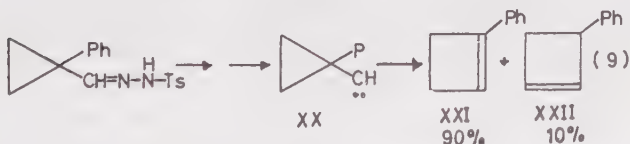
$\Delta^{1.2}$ -Bicyclo(2.2.0)hexen (VI), wäre in Analogie zu Gl.(1) das erwartete Umlagerungsprodukt, seine Bildung erscheint aber auf Grund der hohen Ringspannung wenig wahrscheinlich. Ähnliche Überlegungen für das von Cristol ²²⁾ untersuchte Nortricyclanonssystem.

In ergänzenden Versuchen gelang Freeman die Umlagerung und Fragmentierung von endo-6-Bicyclo(3.1.0)hexyl-carben zu Bicyclo(3.2.0)hepten-(6), Cyclopenten und Acetylen :



Darauf wird an anderer Stelle Bezug genommen, ebenso auf die Bildung des 1.3-Cyclohexadiens (XVI) in Gl.(7).

Nicht unerwähnt bleiben darf eine Studie von J.W.Wilt ²³⁾ zur Neophyl-Umlagerung. Es wurde unter anderem (über das Tosylhydrazon) 1-Phenyl-cyclopropyl-carben erzeugt: man beobachtete ausschließlich Umlagerung zu 1-Phenyl-cyclobuten.



⁺) (XVIII) entsteht auch durch Thermolyse des Tosylhydrazon-Na-salzes, d.h. die Basenstärke des Anions reicht zur Isomerisierung von (XVII) zu (XVIII) aus, nicht jedoch zur Umwandlung von (XVIII) in (XIX). Kontrollexperimente mit authentischem Allen (XVIII) bestätigten diesen Befund.

3-Phenyl-cyclobuten-(1) entsteht durch Isomerisierung von (XXI). Die potentiellen Fragmentierungsprodukte Äthylen und Phenylacetylen wurden nicht aufgefunden.

Die im Voranstehenden resümierten Arbeiten ergeben aus verschiedenen Gründen noch kein klares Bild von der Umlagerung des Cyclopropyl-carbens in Cyclobuten und den dabei auftretenden Nebenreaktionen. Aussagen unter mechanistischem Aspekt sind kaum möglich.

1. Die Anzahl der bisher untersuchten Fälle ist zu gering.
2. Ein Teil der Arbeiten hatte überdies nicht die Umlagerung als solche und ihren Mechanismus zum Thema. (P.K.Freeman, Wilt, Cristol).
3. Die detaillierten Versuche am einfachen Cyclopropyl-carben (L.Friedman) dienten vor allem zur Abgrenzung der Reaktionsbedingungen für den carbenoiden Verlauf (überwiegend Umlagerung) von denjenigen, die zur Bildung von Bicyclo(1.1.0)butan führen und über die Zwischenstufe eines energiereichen Cyclopropyl-carboniumions verlaufen. ⁺)

Die Umlagerung zum Cyclobuten kann jedoch, besonders dank der Resultate von L.Friedman ⁷⁾, als "Carben - typisch" angesprochen werden. Zur näheren Charakterisierung schienen nunmehr einige gezielte Untersuchungen angebracht.

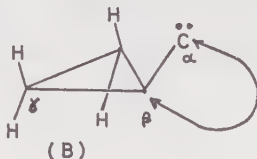
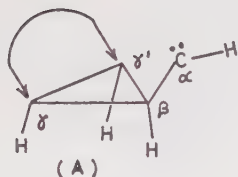
Die Fragmentierung - bisher von keinem der Autoren gebührend gewürdigt - sollte dabei nicht vernachlässigt werden.

⁺) Neuere Ergebnisse von K.B.Wiberg und J.M.Lavanish ²⁴⁾ modifizieren diese Vorstellung.

Vor allem stellte sich die Frage, welche Faktoren den überaus glatten Verlauf der Umlagerung bestimmen und welche Parallelen sich zu dem strukturanalogen Cyclopropyl-carboniumion ergeben.

Angeichts dieser Problemstellung erschien es ratsam, das Strukturelement des Cyclopropylcarbens in geeignete bicyclische Moleküle einzubauen, und zwar:

1. durch Anfügen eines zweiten Ringes wechselnder Größe in γ , γ' Stellung (A)
2. durch Einbeziehen der α und β -C-Atome in einen zweiten Ring (B).



Im Fall (A) resultieren Bicyclo(n.1.0)-alkylcarbene; die Synthese der benötigten bicyclischen Aldehyde ist im folgenden kurz beschrieben (2.3.1.).

Der Fall (B) ergibt Spirocarbene des Typs

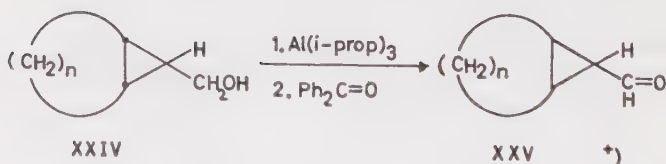
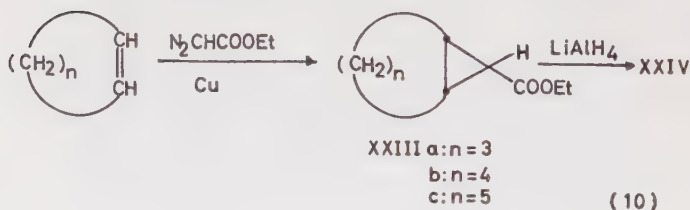


die unter 2.4.2. näher behandelt werden.

2.3. Umlagerung von Bicyclo(n.1.0)alkylcarbenen

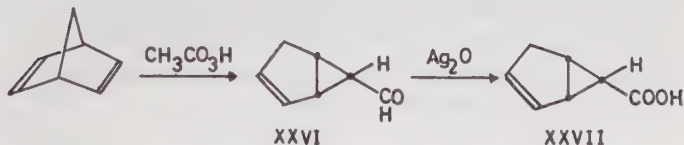
2.3.1. Zur Synthese der Bicyclo(n.1.0)alkyl-aldehyde

Cycloolefine lassen sich durch kupferkatalysierte Addition von Diazoessigester glatt in die entsprechenden Bicyclo-alkan-carbonsäureester (XXIII) überführen, welche überwiegend exo-Struktur besitzen ²⁵⁾. (vgl. exp. Teil) LiAlH_4 -Reduktion liefert die bicyclischen Alkohole (XXIV), die anschließend durch eine modifizierte Oppenauer-Oxydation zu den Aldehyden (XXV) oxydiert werden ²⁶⁾. Die exo-Konfiguration bleibt dabei erhalten.

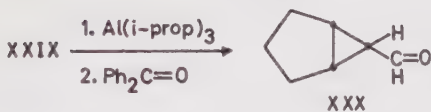
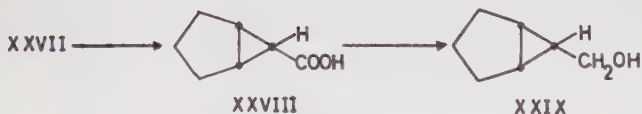


^{*)} Eine direkte Synthese der entsprechenden bicyclischen Acetale durch Cu-katalysierte Umsetzung von Diazoacetaldehyd-diäthylacetal ²⁷⁾ mit Cycloolefinen gelang nicht.

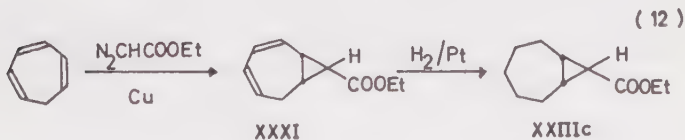
endo-Bicyclo(3.1.0)hexan-6-carboxaldehyd (XXX), ist nur aus Bicyclo(2.2.1)heptadien über den Aldehyd (XXVI) zugänglich.



(11)



exo-Bicyclo(5.1.0)octan-8-carbonsäureäthylester (XXIIIc) wurde zusätzlich aus Cycloheptatrien dargestellt, (XXXI nach ²⁸), und wie in Gl. 10 weiterverarbeitet.

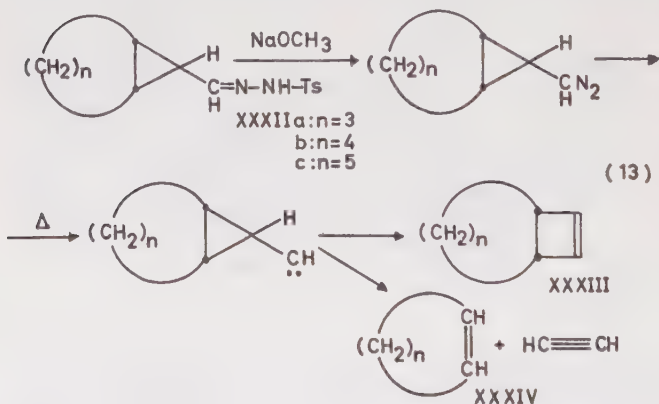


(12)

2.3.2. Umsetzungen der Tosylhydrazone

2.3.2.1. Alkalisch-thermische Spaltung

Die Tosylhydrazone der bicyclischen Aldehyde reagieren bei der alkalisch-thermischen Spaltung mit Natrium - methylat in Diäthylenglykol-dimethyläther (vgl.exp.Teil 3.1.3.1.) bei 170 - 180° glatt unter Bildung von Bicyclo(n.2.0)alkenen (Umlagerung), sowie Cycloalkenen und Acetylen ^{+) (Fragmentierung).}



^{+) Acetylen wurde qualitativ nachgewiesen 29).}

^{++) Aus dem Aldehyd XXVI ließ sich kein Tosylhydrazone darstellen. Nach Untersuchungen von A.S.Dreiding 30) 31) steht XXVI im Gleichgewicht mit dem isomeren Enoläther:}



Der interessante Fall des Carbens XXXV



konnte daher nicht bearbeitet werden.

Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte durch analytische und präparative Gaschromatographie; die isolierten Produkte wurden durch Vergleich ihrer IR- und NMR-Spektren mit den Spektren authentischer Vergleichssubstanzen einwandfrei identifiziert. Die Tabelle unterrichtet über die Mengenverhältnisse:

Tabelle 2

Bicyclo(n.1.0)alkyl-carbene:			
Carbene	% Bicyclo(n.2.0)-alkene	% Cyclo-alkene	% Bes. Ausb.
 (endo)	 76 75,5 XXXIIIa	 24 24,5 XXXIVa	35
 (exo)	 69,4 69,7 XXXIIIa	 30,6 30,3 XXXIVa	60
 (exo)	 66,7 68,0 XXXIIIb	 33,3 32,0 XXXIVb	60
 (exo)	 68,0 71,2 72,6 XXXIIIc	 32,0 28,8 27,4 XXXIVc	33

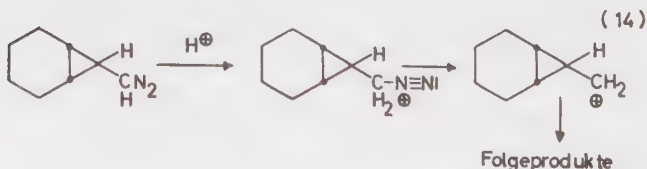
(endo-XXXIIa wurde auch von P.K.Freeman u. D.G.Kuper ²¹⁾ umgesetzt: sie erhielten : 71,5 % XXXIIIa u. 28,5% XXXIVa)

Die IR-Spektren von XXXIIIIa und XXXIVa zeigen, in Übereinstimmung mit den Vergleichssubstanzen, (vgl.exp.Teil) die für den Cyclobutenring charakteristischen Banden; desgleichen das damals noch unbekannte Bicyclo(5.2.0)-nonen-(8), XXXIIIIc .

Die etwa gleichzeitige Darstellung von XXXIIIIc durch Shumate ³²⁾ aus cis-trans-Cyclononadien-(1.3) erlaubte den Vergleich der NMR-Spektren. Man findet: für die Cyclobutenprotonen ein Singulett bei $\tau = 4,0\tau(2H)$; für die Allylprotonen ein Multiplett bei $\tau = 7,1$ (2H) und für die $-CH_2-$ Protonen ein Multiplett bei $\tau = 8,5$ (10H). Die geringe Kopplung zwischen Vinyl- und Allylprotonen ist für das System charakteristisch ³³⁾. Die bicyclischen Olefine XXXIIIIa und XXXIIIIb zeigen den gleichen Spektrentyp (vgl. exp. Teil).

2.3.2.2. Photolyse und Spaltung in Glykol

Zur Ergänzung wurden die Natriumsalze von endo-XXXIIIIa und von XXXIIIIb in Diäthylenglykol-dimethyläther belichtet. Diese Methode ist der Photolyse von Diazoverbindungen gleichzusetzen (S.13 u. exp.Teil, 3.1.3.3.).XXXIIIIb wurde auch der thermischen Spaltung im Glykol/Glykolat-System unterworfen (exp.Teil, 3.1.3.2). Die Protonierung des Diazoalkans



sollte hier zum entsprechenden Carboniumion und dessen Folgeprodukten führen.

Die Tabelle 3 zeigt die Mengenverhältnisse und Vergleichswerte (Cyclopropyl-carboniumion, erzeugt in Glykol).

Tabelle 3

Carben/ Photolyse	% Bicyclo(n.2.0)-alkene	% Cyclo-alkene	% Ges. Ausb.
	48	52	48,5
	45	55	45
Alkal.-therm. Spaltung in Glykol			
	71,2	12,8	22
eine weitere Substanz (Anteil 16 %) wurde nicht identifiziert			
zum Vergleich			
	16 %	79 %	4 %
L.Friedman 7)			

Aus den Tabellen ist zu entnehmen, daß das Verhältnis Umlagerungs- zu Fragmentierungsprodukt praktisch von der Ringgröße unabhängig ist. Das nicht sehr erhebliche, jedoch deutliche Ansteigen des Umlagerungsanteils im

Fälle des endo-6-Bicyclo(3.1.0)hexyl-carbens, (Tab. 2) scheint von den sterischen Gegebenheiten beeinflusst. Das Verhältnis 76:24 dürfte möglicherweise noch etwas zu niedrig sein, da eine Isomerisierung des Tosylhydrazons endo-XXXIIa unter den alkalisch-thermischen Reaktionsbedingungen nicht ausgeschlossen werden kann. Die Photolyse erbrachte für beide Fälle, endo-6-Bicyclo(3.1.0)hexyl-carben und exo-7-Bicyclo(4.1.0)heptyl-carben (Tab.3) eine spürbare Abnahme der Umlagerung zugunsten der Fragmentierung. Offenbar begünstigt die photolytisch bewirkte Bildung der Zwischenstufe ihren Zerfall in Cycloolefin und Acetylen.

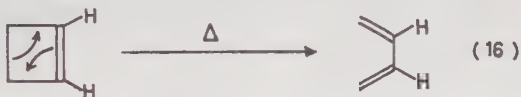
Wie aus den Tabellen 2 und 3 zu ersehen ist, besteht zwischen diesen Ergebnissen und den Reaktionsprodukten des unsubstituierten Cyclopropyl-carbens (L.Friedman) nur eine teilweise Übereinstimmung: hier wie dort tritt Umlagerung zum Cyclobuten und Fragmentierung zu Olefin und Acetylen ein. Der durchweg deutlich erhöhten Fragmentierung (30 %) der Bicyclo(n.1.0)alkyl-carbene steht beim Cyclopropyl-carben der größere Anteil an 1.3-Butadien gegenüber (39 %).

Die bicyclischen Carbene (Tab. 2) müßten als analoge Produkte



cyclische 1.3-Diene der Ringgröße $n+4$ bilden. Cyclo-octadien-(1.3) wird jedoch im Falle des 7-Bicyclo(4.1.0)-hexylsystems weder unter carbenoiden Bedingungen noch bei der Spaltung in Glykol (über das Carboniumion) gebildet. (Tab. 2 u. 3). Am bicyclischen System ist also die Fragmentierung begünstigt; am Cyclopropyl-carben wird diese von der Dienbildung überspielt, für die - wie

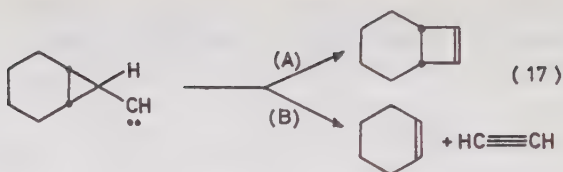
schon erwähnt - die Möglichkeit einer thermischen Isomerisierung von Cyclobuten zu 1,3-Butadien ernsthaft in Erwägung zu ziehen ist (vgl.S. 21).



Die Bicyclo(n.1.0)carbene (außer endo-6-Bicyclo(3.1.0)-hexyl-carben) zeigen praktisch übereinstimmendes Reaktionsverhalten. Das Verhältnis von Umlagerung zu Fragmentierung bleibt innerhalb der Fehlergrenze konstant (70:30). Das heißt: die theoretisch denkbaren Effekte von Ringspannung und Molekülgröße können sich infolge der hohen Energie der Zwischenstufe nicht in einer Änderung der Produktverhältnisse auswirken. In der unmittelbaren Nähe des carbenoiden Zentrums ändert sich durch die Substitution nichts. Die Energieverteilung der Zwischenstufen (Tab. 2) bleibt im ganzen gesehen gleich.- Eine geringe Verschiebung zugunsten der Umlagerung tritt beim endo-6-Bicyclo(3.1.0)hexyl-carben auf.

Wenn aus einer identischen Zwischenstufe in Konkurrenz zwei Produkte entstehen können (wobei der Reaktionstyp analog sein soll, z.B. Einschlebung in verschiedene C-H Bindungen) verschwinden bei einem "heißen" Carben (vgl.S. 16) die Unterschiede in den Aktivierungsenergien. Die Produkte werden statistisch im Verhältnis 1:1 gebildet.

Die intramolekulare Reaktion eines Bicyclo(n.1.0)alkylcarbens (Gl. 17) ist dafür nicht ohne weiteres ein Modellfall: Umlagerung und Fragmentierung stellen verschiedene Reaktionstypen dar.



Die Übergangszustände für den Weg (A) und (B) müssen sich deutlich unterscheiden. Die Fragmentierung erfordert Schwingungszustände, die zur Spaltung in Cycloolefin und Acetylen führen. Der thermische Zerfall der Diazoverbindung bedingt für die Zwischenstufe offenbar eine Energieverteilung, die nur in untergeordnetem Maße die Anregung geeigneter Schwingungsfreiheitsgrade erlaubt. Die Umlagerung überwiegt.

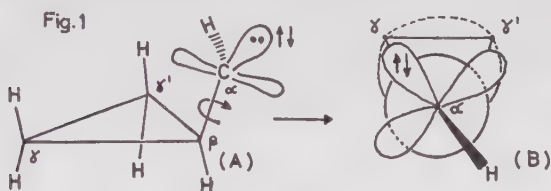
Wird das Carben jedoch photolytisch erzeugt, so bewirkt die Energiezufuhr durch das Lichtquant, daß nach der N_2 -Abspaltung in der Zwischenstufe weitaus häufiger Oscillationsfreiheitsgrade angeregt werden. Die Folge ist der erhöhte Fragmentierungsanteil.

Die Bildungsweise ein und derselben Zwischenstufe ist also für die jeweilige Energieverteilung von einiger Bedeutung. Frey hat ähnliche Fragestellungen anhand der Gasphasenphotolyse von 1.2-Diaza-spiro(2.5)octan diskutiert.³⁴⁾

Die oben skizzierten Vorstellungen dürften zumindest ein qualitativ zutreffendes Bild ergeben. Aus präparativen Gründen konnten in der Reihe der Bicyclo(n.1.0)-alkyl-carbene keine ausführlicheren Photolyseversuche unternommen werden.

Das Hauptaugenmerk sei im folgenden auf die Umlagerung gerichtet :

Aus der Diazoverbindung entsteht die Zwischenstufe als Singulett-carben, dem eine gewisse Lebensdauer eigen ist. Das erlaubt auf Grund der "freien Drehbarkeit" um die Achse $C_{\alpha} - C_{\beta}$ (Fig.1) verschiedene konformative Einstellungen der carbenoiden Gruppe



zum Cyclopropanring. Für die Knüpfung der neuen Bindung: $C_{\alpha} - C_{\gamma}$ wird die Lage des leeren "p-ähnlichen" Orbitals ausschlaggebend sein. Der günstigste Übergangszustand sollte also in der Nähe einer bevorzugten Konformation liegen (die Newmanprojektion zeigt eine mögliche Anordnung). Wenn diese Vorstellung richtig ist, müßten Systeme, bei denen die carbenoide Gruppe in der Nähe der günstigen Konformation mehr oder weniger fixiert ist, besonders glatt umlagern.

An Spirocarbenen des Typs:



sollte eine experimentelle Prüfung dieser Frage möglich sein.

Sie werden im Abschnitt 2.4. näher behandelt.

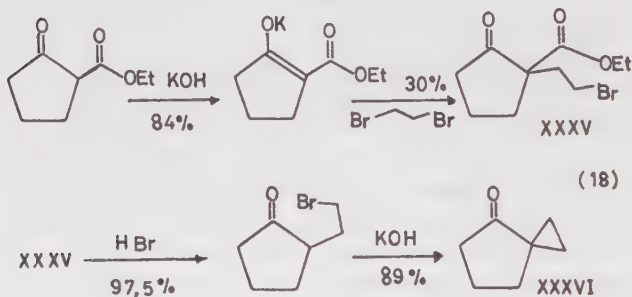
2.4. Umlagerung von Spirocarbenen des Typs:



2.4.1. Synthese der Spiroketone

Die Darstellung von Spiro(2.4)heptan-4-on und Spiro - (2.5)octan-4-on ist von recht unterschiedlichem Schwierigkeitsgrad.

Das Spiroketon XXXVI ist in der Literatur gut beschrieben ^{35) 36)} und läßt sich nach der angegebenen Reaktionsfolge in guter Gesamtausbeute herstellen.

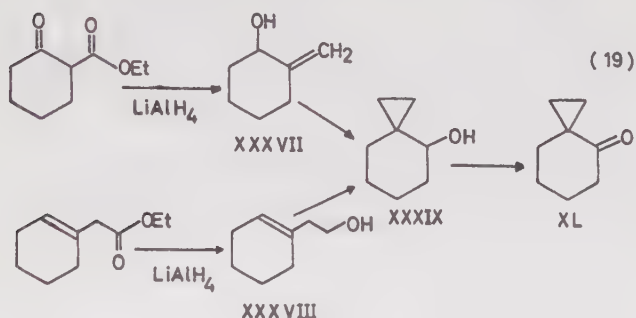


Im Alkylierungsschritt zum 2-(β -Bromäthyl)-2-carbäthoxy-cyclopentanon-(1), XXXV, ließ sich durch Variation der Reaktionsbedingungen die Ausbeute auf 30% steigern.

Das Keton, XXXVI, zeigt im NMR-Spektrum für die Cyclopropanprotonen symmetrisch zueinander angeordnet zwei Multipletts bei 9,0 τ und 9,2 τ .

Spiro(2.5)octan(-4-on XXXX ist bisher in der Literatur nur äußerst unzulänglich beschrieben, ^{37) 38)} insbesondere im Hinblick auf die Darstellung größerer Mengen.

Daher wurde zunächst die Synthese des Spiro(2.5)octan-4-ols XXXIX auf zwei Wegen in Angriff genommen (Gl.19). Die Oxydation zum Keton gelingt nur unter milden Bedingungen mit Bleitetraacetat in trockenem Pyridin ^{38) 39)}, da der Spiroalkohol als Abkömmling des Cyclopropylcarbinols extrem säureempfindlich ist ³⁸⁾.

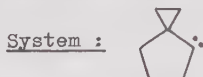


Die Umsetzung von 2-Methylen-cyclohexanol-1 (XXXVII) mit Methylenjodid und ZnCu-Paar (Simmons-Smith-Reaktion) lieferte ein Produkt, das noch größere Mengen Spiranol (XXXIX) enthielt (vgl. ⁴⁰⁾), es mußte daher gaschromatographisch getrennt werden. Die Struktur von XL wurde durch das NMR-Spektrum gesichert: es zeigt übereinstimmend mit Literaturangaben ³⁸⁾ zwei Multipletts der Cyclopropanprotonen bei 9,6 τ u. 9,8 τ (4H) die 6-Ring-Protonen als Multiplett um 8,6 τ (9H); das Hydroxylproton bei 6,8 τ (1H).

Auch aus 2-(Cyclohexen-(1)-yl)äthanol läßt sich XXXIX nach Hanack und Schneider ³⁸⁾ durch Umwandlung in das Toluolsulfonat und dessen Solvolyse in Aceton/Wasser darstellen; dabei entsteht zwar gleichzeitig 30 % Bicyclo(4.2.0)octan-(1)-ol, das jedoch bei der Oxydation mit Pb(OAc)₄ nicht stört.

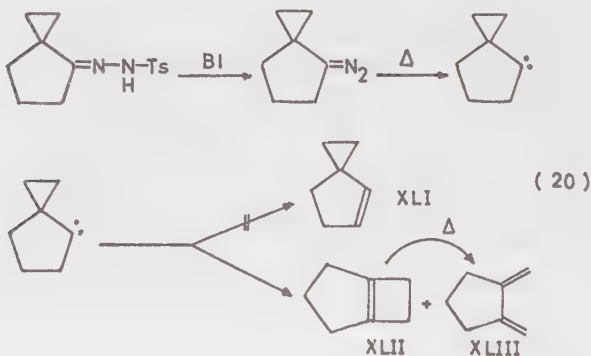
2.4.2.: Umsetzungen der Spiroketon-tosylhydrazone

2.4.2.1. Alkalisch-thermische Spaltung von Spiro(2.4)heptan-(4)-on-tosylhydrazon



Die Zersetzungen wurden vollständig analog 2.3.2.1. (S.28) durchgeführt. Das Tosylhydrazon ist in Diäthylenglykol-dimethyläther sehr gut löslich. Die kleinen Reaktionsvolumina begünstigten die schnelle Entfernung des Methanols.

Das Spiro-carben ließ theoretisch zwei Folgeprodukte erwarten: Spiro(2.4)hept-(4)-en, XLI, (1,2 Wasserstoffverschiebung) und $\Delta^{1.5}$ -Bicyclo(3.2.0)hepten, XLII, (Umlagerung).



Die Reaktionsprodukte wurden wiederum der analytischen und präparativen Gaschromatographie unterworfen. Im analytischen Gaschromatogramm fanden sich zwei gut getrennte Peaks vergleichbarer Flächengröße, die zunächst den Olefinen XLI und XLII zugeschrieben wurden. Es stellte sich nach der Isolierung und Charakterisierung der

Substanzen jedoch heraus, daß aus dem Spirocarben kein Spiro(2.4)hept-(4)-en durch die normale 1,2 Wasserstoffverschiebung hervorgeht, sondern daß es fast ausschließlich unter Umlagerung zum $\Delta^{1.5}$ -Bicyclo(3.2.0)hepten (XLII) reagiert. XLII erleidet zu einem Teil bei der Reaktionstemperatur (170-180°) thermische Isomerisierung unter Cyclobutenringöffnung zum 1.2-Dimethylen - cyclopentan (XLIII).

Über die in zahlreichen Ansätzen ermittelten Mengenverhältnisse gibt Tabelle 4 Auskunft :

Tabelle 4 Alkalisch-thermische Spaltung des
Spiro(2.4)heptan-4-on-tosylhydrazons

Carben: 		Folgeprodukte		
Zers.	 %	 %	UX ⁺⁾ %	% Gesamt- Ausbeute
1.	44,8	53,2	2,0	63
2.	45,2	52,8	2,0	70
3.	44,0	53,0	3,0	65
4.	50,8	46,0	3,2	70
5.	42,4	52,2	5,4	61
(6) ⁺⁺⁾	66,0	31,0	3,0	∕.

*) UX: nicht identifiziertes Nebenprodukt, nicht identisch mit dem Spiren XLI .
Die Hydrierung ergab kein Spiro(2.4)heptan.

++) Gaschromatogramm einer zwei Tage alten Probe: Abnahme des Diens, das an der Gefäßwandung dimerisiert. (Dienaddukt, vgl. S. 43).

Zum Vergleich wurde eine Probe des Tosylhydrazons in Glykol zersetzt, Ergebnis:

41,3 % $\Delta^{1.5}$ -Bicyclo(3.2.0)hepten
44,8 % 1.2-Dimethylenecyclopentan
13,9 % (nicht näher identifiziert)

2.4.2.2. Identifizierung von $\Delta^{1.5}$ -Bicyclo(3.2.0)hepten

Das bisher unbekannte bicyclische Olefin ist das erwartete Umlagerungsprodukt: die physikalischen Konstanten sind im experimentellen Teil aufgeführt. Der Strukturbeweis konnte durch Kombination spektroskopischer und chemischer Methoden geführt werden.

Das NMR-Spektrum zeigt eindeutig die Abwesenheit von Vinylprotonen. Man findet ein schmales Multiplett bei $\tau = 7,47$ (4H) (CH_2 -Protonen des Vierrings) und ein breites bei $\tau = 7,70 - 8,10$ (6H) (CH_2 -Protonen des Fünfrings). Nach Untersuchungen von K.B.Wiberg und J.Nist ⁴¹⁾ sowie von G.V.Smith und H.Kriloff ⁴²⁾ erscheinen die $-\text{CH}_2$ -Protonen von Cyclobuten bei $7,47 \tau$, diejenigen von Cyclopenten bei $7,72$ und $8,10 \tau$. Hierauf stützt sich die oben getroffene Zuordnung.

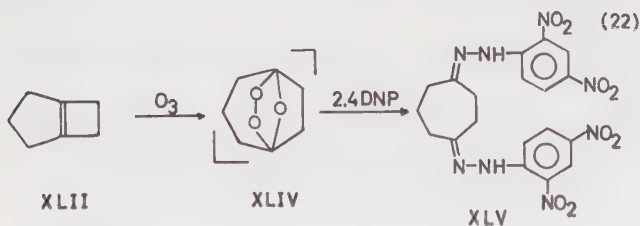
Im IR-Spektrum ist - wie erwartet - keine Bande in Bereich der $\text{C}=\text{C}$ -Frequenzen sichtbar (siehe Anhang). Dieser Befund ist für tetraalkylierte Olefine charakteristisch ⁴³⁾ ⁴⁴⁾ und auf Grund der Theorie der Molekülschwingungsspektren zu verstehen. Hingegen sollte die $\text{C}=\text{C}$ -Gruppierung des $\Delta^{1.5}$ -Bicyclo(3.2.0)heptens ramanaktiv sein. Das Raman-Spektrum ⁴⁾ zeigt in der Tat eine intensive Linie bei 1677 cm^{-1} ($5,96 \mu$). Die Verschiebung gegenüber Cyclobuten (1560 cm^{-1}) um rund 120 cm^{-1} nach höheren Frequenzen ist durch die Alkylierung an der Doppelbindung bedingt. ⁴⁴⁾ (1.2-Dimethylcyclobuten: 1685 cm^{-1})

⁴⁾ Herrn Dr. B.Schrader, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, sei für die Aufnahme des Raman-Spektrums gedankt.

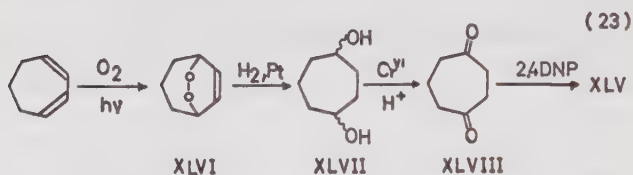
$\Delta^{1.5}$ -Bicyclo(3.2.0)hepten wurde zu Bicyclo(3.2.0)heptan hydriert und dieses gaschromatographisch und IR-spektroskopisch mit authentischem Material verglichen.



Retentionszeiten und Spektren stimmten ausgezeichnet überein. Zur Vervollständigung des Strukturbeweises wurde das Olefin durch Ozonisierung in Gegenwart von überschüssigem 2.4-Dinitrophenylhydrazin in Äthanol/Schwefelsäure in das 1.4-Cycloheptandion-bis-2.4-Dinitrophenylhydrazon, XLV, überführt ⁴⁵⁾. Man umgeht so die oft umständliche Aufarbeitung; das Ozonid XLIV wird sofort durch das anwesende 2.4-DNP reaktiv gespalten. Die Isolierung des 1.4-Cycloheptandions erübrigt sich.



XLV ist von A.C.Cope ⁴⁶⁾ beschrieben worden. Es wurde in Anlehnung an die dort gegebenen Vorschriften synthetisiert:

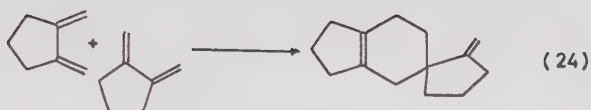


Sensibilisierte, photochemische O_2 -Addition an Cycloheptadien-(1.3) liefert das Endoperoxyd XLVI, das im Rohzustand zu den isomeren 1.4-Cycloheptandiolen, (XLVII), hydriert wird. Chromsäureoxydation ergibt das Diketon, (XLVIII), welches ohne Isolierung in 1.4-Cycloheptandion-bis-2.4.dinitrophenylhydrazon umgewandelt werden kann.

Beide Produkte (Gl. 22 u. 23) haben identische IR-Spektren und Schmelzpunkte. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

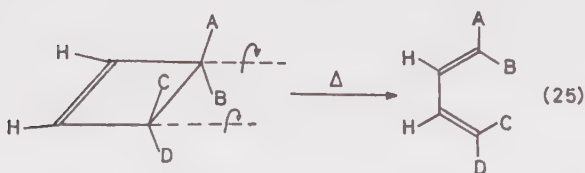
2.4.2.3. Identifizierung von 1.2-Dimethylen-cyclopentan

Dieses zunächst unerwartete konjugierte Dien konnte nur in bescheidener Menge isoliert werden und erwies sich als relativ instabil. Glücklicherweise war es von A.T.Blomquist und Mitarbeitern auf konventionellem Wege schon 1956 dargestellt worden ⁴⁷⁾. Das veröfentlichte IR-Spektrum ist identisch mit dem Spektrum der isolierten Substanz; es zeigt vor allem die Banden der $=C-H$ und $C=CH_2$ -Valenzschwingung und der $=C-H$ Deformationsschwingung (vgl. Anhang). Wie schon von Blomquist beobachtet, erstarrt das Dien bei Raumtemperatur durch Dienaddukt-bildung nach ca. 48 h zu einer halbfesten Masse ⁴⁷⁾.



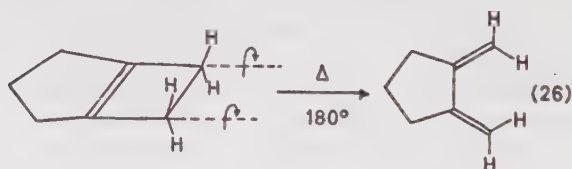
Thermische Isomerisierung von Cyclobutenen, insbesondere von di- und tetraalkylierten Cyclobutenen, sind seit einigen Jahren bekannt ^{48) 49)}. Unter theoretischem Aspekt wurden derartige Umlagerungen erst in neuerer Zeit von R.B.Woodward und R.Hoffman eingehend behandelt ^{50) 51)}.

Die Ringöffnung der Cyclobutene unter Bildung von Dienen (sowie die umgekehrte Reaktion) zählt zu den sogenannten "elektrocyclischen" Reaktionen. Darunter versteht man z.B. die Knüpfung einer Einfachbindung zwischen den Enden eines linearen -Elektronensystems (bzw. die Öffnung zum offenkettigen System, Gl. 25).



Die Theorie erlaubt die Ableitung und Deutung des streng stereospezifischen Verlaufs dieser Umwandlung aus den Symmetrieeigenschaften des obersten, besetzten Molekülorbitals am offenkettigen Reaktionspartner. Im obigen Fall bedeutet dies eine "Konrotation" (=gleichsinnige Drehung) von A-B und C-D um die angedeuteten Achsen zur Ausbildung des Diensystems ⁺).

Auf die Einzelheiten der Theorie kann hier nicht eingegangen werden; die thermische Isomerisierung von $\Delta^{1.5}$ -Bicyclo(3.2.0)hepten zu 1.2-Dimethylencyclopentan



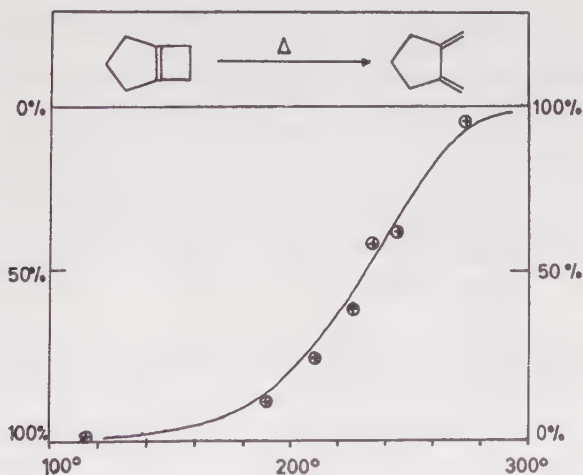
ordnet sich zwanglos in das von Woodward und Hoffman entwickelte Schema ein.

⁺) Darüber hinaus findet die Bevorzugung bestimmter Reaktionswege (z.B. thermische oder photochemische Umwandlung) ihre Erklärung: ein Beispiel ist die (auch in dieser Arbeit (S. 68) durchgeführte) photochemische Synthese von Bicyclo(3.2.0)hept-(7)-en aus Cycloheptadien-1.3 :



Mit reinem $\Delta^{1.5}$ -Bicyclo(3.2.0)hepten ließ sich die thermische Isomerisierung zweifelsfrei demonstrieren: das geeignete Gerät dafür ist der Gaschromatograph. Die Umwandlung geschieht in dem successiv höher temperierten Einspritzblock, bei Injektionen gleicher Volumina und konstanten Säulenbedingungen.

Die graphische Darstellung zeigt schematisch das Versuchsergebnis : ⁺)



Bei 220 - 240° wird rund die Hälfte des Bicyclus isomerisiert.

⁺) Verweilzeit: < 0,5 sec; somit kürzer als bei der thermisch-alkalischen Tosylhydrazon-Spaltung.

Zur Erzeugung des Spirocarbens waren nun Bedingungen zu wählen, die eine Isomerisierung von $\Delta^{1.5}$ -Bicyclo(3.2.0)-hepten ausschlossen. Als geeignete Methode bot sich die Photolyse des Tosylhydrazon-Na-salzes an.

2.4.2.4. Photolyse des Spiro(2.4)heptan-(4)-on-
tosylhydrazon-Na-salzes System:



Die Photolyse erfolgte unter den gleichen Bedingungen, wie sie in der Reihe der Bicyclo(n.1.0)alkyl-carbene angewandt wurde. Die gute Löslichkeit des Na-salzes beschleunigte den Reaktionsverlauf erheblich. - Die gaschromatographisch ermittelten Mengenverhältnisse sind in Tabelle 5 gegeben :

Tabelle 5

Carben  : Folgeprodukte			
Photolyse		UX ⁺)	% Gesamt-Ausbeute
1.	94,7	5,3	65
2.	98,7	1,3	71
3.	94,6	5,4	70
4.	95,0	5,0	75
5.	97,0	3,0	73

⁺) UX: nicht isoliertes Nebenprodukt, vgl. Tab. 4

Wie erwartet, entsteht bei der Photolyse nahezu ausschließlich das Umlagerungsprodukt (ein indirekter Beweis für die rein thermische Bildung des 1,2-Dimethylen-cyclopentans). 1,2 Wasserstoffverschiebung zum Spiiren wird auch hier nicht beobachtet (vgl. Gl. 2o).

Die Ergebnisse sollen im Zusammenhang mit denen des Spirocarbena  (XLIX) diskutiert werden (2.4.2.6 u. 2.5.).

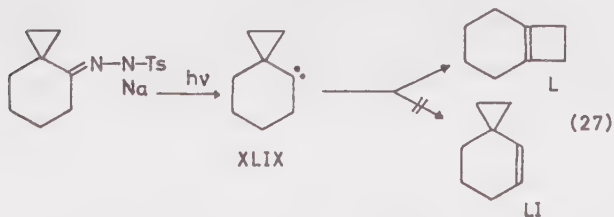
2.4.2.5. Spiro(2.5)octan-(4)-on-tosylhydrazon

Photolyse des Tosylhydrazon-Na-salzes. System:



Im Gegensatz zu 2.4.2.4. wurde hier die Photolyse im Halbmikromaßstab mit jeweils 700 - 750 mg Tosylhydrazon durchgeführt. Kleine Lösungsvolumina (12 ml) und die gute Löslichkeit des Tosylhydrazon-Na-salzes bedingten einen sehr glatten Reaktionsverlauf. (Näheres: exp. Teil).

Wie im Fall des zuvor beschriebenen Spirocarbena (2.4.2.1. u. 2.4.2.4.) wurden hier zwei Produkte erwartet :

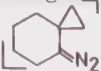


Die 1,2 Wasserstoffverschiebung tritt auch hier nicht ein; das Spiro(2.5)oct-(4)-en, (LI), ist kein Reaktionsprodukt. Es wird ganz überwiegend das erwartete Umlagerungsprodukt, das bisher nicht beschriebene $\Delta^{1.6}$ -Bicyclo(4.2.0)octen, (L), gebildet.

Die Tabelle veranschaulicht die Mengenverhältnisse :

Tabelle 6

Carben:  Photolyse-Folgeprodukte			
Photolyse	% 	% UX ⁺)	% Gesamt-Ausbeute
1.	91,0	9,0	70
2.	92,5	7,5	68
3.	91,5	8,5	72

Die verfügbaren Mengen an Spiro(2.5)octan-(4)-on erlauben keine eingehende Untersuchung des thermischen Zerfalls von 

eine Probezersetzung ergab jedoch ein dem Fall 2.4.2.1. vollkommen analoges Gaschromatogramm, so daß auch hier die partielle thermische Isomerisierung zu 1.2-Dimethylen-cyclohexan sehr wahrscheinlich ist.

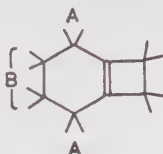
⁺) UX: ist nicht identisch mit Spiro(2.5)oct-(4)-en, (LI). Es wurde nicht isoliert; die Hydrierungsprodukte enthalten kein Spiro(2.5)octan.

2.4.2.6. Identifizierung von $\Delta^{1.6}$ -Bicyclo(4.2.0)octen

Ein im Gaszustand vermessenes IR-Spektrum enthielt, wie das des homologen $\Delta^{1.5}$ -Bicyclo(3.2.0)heptens (S.40), keine Bande im Bereich der C=C-Valenzschwingung. (vgl. Anhang).

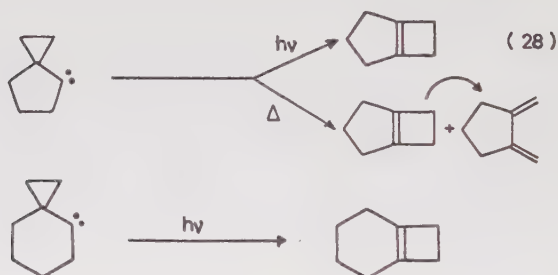
Das NMR-Spektrum bestätigte eindeutig die Annelierung von Sechs- und Vierring im $\Delta^{1.6}$ -Bicyclo(4.2.0)octen:

Es zeigt ein Singulett bei $\tau = 7,57$ für die $-\text{CH}_2-$ -Protonen im Cyclobutenring (4H), zwei unvollständig getrennte Multipletts bei $\tau = 8,15$ (Ha) und $\tau = 8,34$ (Hb) für die $-\text{CH}_2-$ -Protonen im Sechsring (8H), (vgl. Anhang). Den allylständigen Protonen (Ha) ist der kleinere τ -Wert zuzuordnen.



Gegenüber den $-\text{CH}_2-$ -Protonen in Cyclobuten ($7,46 \tau$) und in Cyclohexen ($8,04 \tau$) ist hier eine Verschiebung zu höherem Feld festzustellen.

Die Spirocarbene  und  lagern sich außerordentlich glatt zu den entsprechenden Cyclobutenen um :



In beiden Systemen liegt eine verhältnismäßig starre Anordnung des Kohlenstoffgerüsts vor. Die Fixierung des carbenoiden Zentrums in der Nähe einer bevorzugten Konformation lenkt demnach die Reaktion nahezu ausschließlich in Richtung der Umlagerung. Im Falle der "frei drehbaren" Bicyclo(n.1.0)alkyl-carbene dürfte die Umlagerung ebenfalls aus der günstigsten Konformation heraus erfolgen, diese ist jedoch dort weit weniger häufig realisiert.

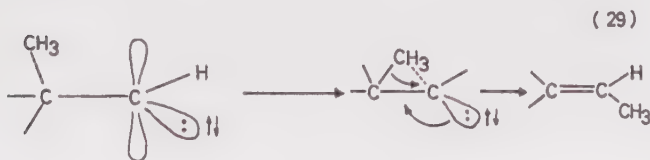
Im nächsten Abschnitt sollen im Zusammenhang damit noch einige Betrachtungen zum Mechanismus der Umlagerung angestellt werden.

2.5. Zum Mechanismus der Cyclopropylcarben-Umlagerung

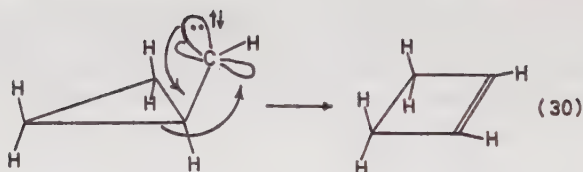
Ein Singulettcarben weist große Ähnlichkeit mit einem Carboniumion auf. Beide haben am Kohlenstoff ein Elektronensextett und ein leeres "p-ähnliches" Orbital



Daraus resultiert die große Reaktivität beider Zwischenstufen. Bei Carbonium-ionen führt dies sehr häufig zur anionotropen Wanderung einer Alkylgruppe. Daß eine solche Umlagerung bei Carbenen (wenn auch in weit geringerem Ausmaß) möglich ist, haben in neuerer Zeit Untersuchungen an verzweigten Alkylcarbenen deutlich gezeigt ⁵²⁾. Die dort beobachtete Olefinbildung muß wie folgt formuliert werden:

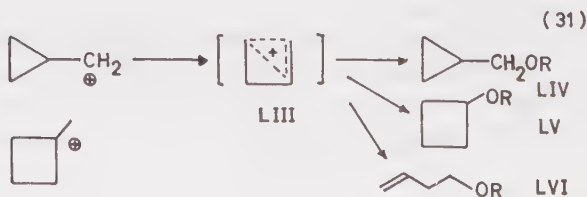


Das leere "p-ähnliche" Orbital erlaubt die anionotrope Wanderung der Methylgruppe. Es liegt nahe, die Umlagerung des Cyclopropyl-carbens zunächst genauso als anionotrope Öffnung des Dreiringes aufzufassen: (Gl. 30)



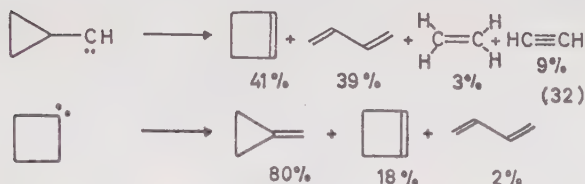
Im Vergleich zu dem geringen Umlagerungsanteil bei Alkylcarbenen (bis 30 %) verläuft hier die "Alkylwanderung" (= Umlagerung) bevorzugt und außerordentlich glatt. Die Ursache kann nur in dem besonderen Bindungscharakter des Cyclopropanringes begründet sein. Ein Blick auf das reaktive Verhalten der strukturanalogen Cyclopropyl-carboniumionen erscheint hier von Interesse.

Der Cyclopropanring kann prinzipiell mit einem leeren p-Orbital am Nachbar-C-atom in Wechselwirkung treten. Eine positive Ladung in α -Stellung erfährt dadurch eine erhebliche Stabilisierung ^{53) 54) 55)}. Unter Solvolysebedingungen erzeugte Cyclopropyl-carboniumionen lagern sich weitgehend unter Bildung von Cyclobutyl- und Allylcarbinylderivaten um, wobei in vielen Fällen nichtklassische Zwischenstufen mit Bicyclobutonium-Struktur, (LIII), durchlaufen werden ^{56) 57)}.



Vom Cyclobutylkation ausgehend gelangt man zu der gleichen Verteilung von LIV, LV und LVI in den Endprodukten.

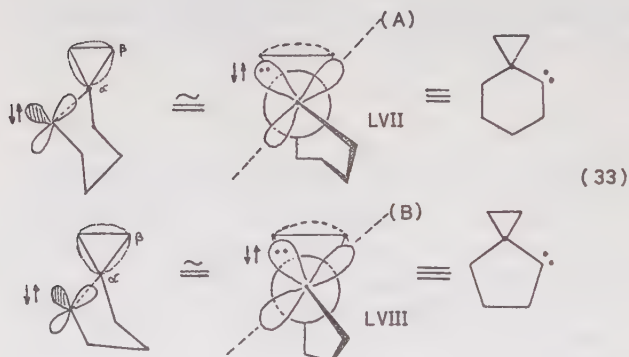
Die Reaktionsprodukte des Cyclopropyl-carbens und des Carbena-cyclobutans (Gl. 32) lassen sich dagegen nicht über eine gemeinsame Zwischenstufe erklären.



Die Analogie zum Cyclopropylcarbinyll-kation besteht also nur zu einem Teil: in beiden Fällen leitet eine Wechselwirkung der Bindungselektronen des Cyclopropanringes mit dem leeren p-Orbital die Umlagerung ein.

Dieser "Überlappungsvorgang" wird im Falle des Cyclopropyl-carbens dann am leichtesten zu anionotroper Ringöffnung und Bildung des Vierrings (bei gleichzeitiger Formation der Doppelbindung) führen, wenn das leere "p-ähnliche" Orbital zu einer der benachbarten Cyclopropanbindungen eine sterisch günstige Stellung einnimmt.

Eine konformative Betrachtung des untersuchten Spiro-(2.4)- und Spiro(2.5)-systems gibt hierüber Aufschluß.

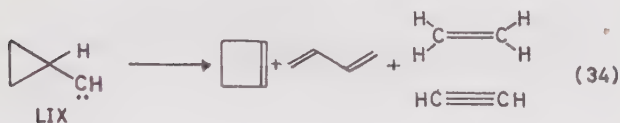


Die Newman-Projektion der beiden Carbene LVII und LVIII läßt deutlich erkennen, wie Cyclopropanbindung und leeres Orbital angeordnet sind: die gebogene ("bananen-artige") Bindung $C_{\alpha}-C_{\beta}$ liegt praktisch in der Ebene (A bzw. B) des "p-ähnlichen" Orbitals. Diese Konformation erlaubt die Ausbildung des energieärmsten Übergangszustandes und somit die experimentell gefundene glatte Umlagerung. Der im Vergleich zu LVIII etwas größere Anteil an Nebenprodukt (7 - 9 %) bei der Umlagerung von LVII dürfte auf die etwas größere Flexibilität des Spiro(2.5)octan-systems zurückzuführen sein.

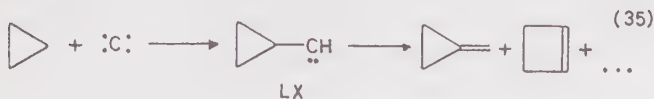
Es ist offensichtlich, daß die Carbene in der Bicyclo-(n.1.0)alkylreihe anstelle der sterischen Fixierung von Cyclopropanring und carbenoidem C-Atom eine Konformerenverteilung aufweisen. Diese führt weit weniger häufig zum Übergangszustand der Umlagerung; es treten Nebenreaktionen (wie z.B. die Fragmentierung) in Erscheinung.

Die geringe Anzahl der in dieser Arbeit untersuchten Systeme gestattet mechanistische Überlegungen und Rückschlüsse natürlich nur in begrenztem Umfang. Immerhin konnten einige wesentliche Merkmale der Reaktion von Cyclopropyl-carbenen aufgezeigt werden, was zur Anregung weiterer Studien dienlich sein mag.

Der Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Reaktion des unsubstituierten Cyclopropyl-carbens ^{2) 7)}.



Erzeugt man Cyclopropyl-carben durch Reaktion von Kohlenstoffatomen im ¹S-Zustand mit Cyclopropan bei -196° in einer Paraffinmatrix, (P.S.Skell u. R.Engel 1965, ⁵⁸⁾), so erhält man in der Hauptsache Methylencyclopropan, sehr wenig Cyclobuten und kein Acetylen.



Die hier auftretende Zwischenstufe (L X) wird als (möglicherweise energiereicheres!) "freies Carben" bezeichnet, zum Unterschied von L IX, dessen Bildung in basischem Milieu eine partielle Solvation des leeren Orbitals erlaubt, was den Energiezustand und damit die Reaktivität beeinflusst. Alle in dieser Arbeit untersuchten Carbene sind der zweiten Gruppe zuzuordnen.

2.6. Zusammenfassung

1. Bicyclo(n.1.0)alkyl-carbene reagieren unter Bildung von Bicyclo(n.2.0)alkenen (Umlagerung, 70 %) und Zerfall in Cycloalkene und Acetylen (Fragmentierung, 30 %). Die Photolyse begünstigt die Fragmentierung. Der Einfluß von Ringgröße und Stereochemie ist gering.

2. Spirocarbene des Typs  reagieren nahezu ausschließlich unter Umlagerung. Die sterische Anordnung der beteiligten Gruppen ist hier besonders günstig.

3. Die bisher nicht bekannten Olefine: Bicyclo(5.2.0)nonen-8; $\Delta^{1.5}$ -Bicyclo(3.2.0)hepten und $\Delta^{1.6}$ -Bicyclo(4.2.0)octen, wurden über Carbenumlagerungen erstmalig dargestellt.

3. Experimenteller Teil

Vorbemerkung:

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Mikroheiztisch (RCH, Reichertz - Wien) bestimmt und sind nicht korrigiert.

IR-Spektren wurden mit den Geräten
Beckman IR-4
Beckman IR-8
Perkin-Elmer Infracord
Perkin-Elmer 421 aufgenommen.

UV-Spektren wurden mit dem Beckman DK-2 vermessen,

NMR-Spektren am Gerät VARIAN -60A.
(Varian-Associates, Palo Alto, California)

Gaschromatographie: Folgende Geräte wurden für analytische Untersuchungen benutzt:
Beckman GC 2
Perkin-Elmer Fraktometer F6
Wilkens "Autoprep" A90 - P3

Für präparative Trennungen stand außer dem Gerät von Wilkens auch ein im Chem. Institut Marburg gebautes Gerät zur Verfügung (GGCI).

Darstellungsmethoden bereits in der Literatur erwähnter Substanzen wurden nur dann ausführlich beschrieben, wenn die Angaben unzuverlässig und unvollständig waren, oder wenn Abwandlungen und Verbesserungen notwendig wurden.

3.1. *exo*-Bicyclo(3.1.0)hexyl-carben

3.1.1. *exo*-Bicyclo(3.1.0)hexan-6-carboxaldehyd

3.1.1.1. *exo*-Bicyclo(3.1.0)hexan-6-carbonsäureäthylester⁶⁰⁾

Im Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter, Kühler und Azotometer, werden 300 g Cyclopenten mit 5 g Cu-Katalysator vermischt und unter starkem Rühren auf 60-65° erhitzt (Wasserbad). Dazu tropft man langsam 72 g (= 0,63 Mol) Diazoessigester und mißt die Stickstoffentwicklung. Falls diese nicht zügig in Gang kommt, wird etwas Cu-Katalysator nachgegeben. Es werden 14,5 l Stickstoff aufgefangen (95 % d.Th.). Nach dem Entfernen des überschüssigen Cyclopentens destilliert man den Ester im Vakuum.

Ausbeute : 30 g = 34 % d.Th. 60) 61)

Kp_2 : 60 - 63° n_D^{20} : 1,4562

Lit. Kp_3 : 58 - 60° n_D^{20} : 1,4573

IR-Spektrum (Film) : $\tilde{\nu}$ -C=O : 1710 cm^{-1}

Gaschromatographie: siehe unter 3.1.4.

3.1.1.2. *exo*-7-Hydroxymethyl-bicyclo(3.1.0)hexan⁶¹⁾

25 g (0,175 Mol) des Esters werden zu 4 g $LiAlH_4$ -Suspension in absolutem Äther getropft, so daß der Äther leicht am Rückfluß siedet. Man erhitzt noch 1,5 h nach und kühlt dann auf 0° ab. Es wird nacheinander mit wenig Essigester, 2n H_2SO_4 und Wasser versetzt. Die Ätherphase trocknet man mit wasserfreiem $MgSO_4$, zieht das Lösungsmittel ab und destilliert im Vakuum.

Ausbeute : 12,8 g = 65 % d.Th.

Kp₁₁: 82° n_D^{20} : 1,4787

Lit. Kp₁₁: 82 - 83° n_D^{25} : 1,4752

IR-Spektrum (Film): $\bar{\nu}$ -OH : 3220 cm⁻¹

3.1.1.3. exo-Bicyclo(3.1.0)hexan-6-carbonsäure

(Als Derivat des Esters 3.1.1.1.)

Eine Probe des Esters wird mit 5%iger Natronlauge 4 h am Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen mit 5n HCl angesäuert. Die Säure fällt in bräunlichen Kristallen an und muß 3 mal aus n-Hexan umkristallisiert werden. Man erhält weiße Kristallplatten.

Fp : 59 - 60° (= Lit.)

(endo-Säure, Fp : 83 - 84°)

IR-Spektrum (Nujol): $\bar{\nu}$ -OH : 3002 cm⁻¹

$\bar{\nu}$ -C=O : 1686 cm⁻¹
OH

3.1.1.4. exo-Bicyclo(3.1.0)hexan-6-carboxaldehyd⁶¹⁾⁶²⁾²⁶⁾

Die Lauchenauer-Variante der Oppenauer-Oxydation liefert diesen Aldehyd in großer Reinheit. Man vermischt 10 g des Alkohols (3.1.1.2.) mit 6 g Al-isopropylat und erhitzt langsam im Vakuum (ca, 16-18 Torr) auf 70°. Es destilliert Isopropanol ab; man heizt zum Schluß noch kurz auf 130-140° und gibt dann sofort 20 g Benzophenon hinzu. Der Aldehyd destilliert bei einer Außentemperatur von 120-180° i.Vak. (12-14 Torr) ab.

Die IR-Spektren (als KBr-Preßling: 1,5 mg Substanz in 300 mg KBr) weisen die folgenden, charakteristischen, eindeutig zugeordneten Banden auf:

$\bar{\nu}$ -N-H Valenz : 3200 - 3230 cm^{-1} 63)

$\bar{\nu}$ -C=N- Valenz : 1623 - 1654 cm^{-1} 63)

$\bar{\nu}$ (C=C) : 1593 - 1596 cm^{-1} 63)

Tosylhydrazin zeigt:

die -N-H Bande der NH_2 -Gruppe bei 3392 cm^{-1}

die -N-H Bande der -NH-Gruppe bei 3250 cm^{-1} ; vgl. Anhang

3.1.3. Methoden zur Zersetzung der Tosylhydrazone

3.1.3.1.

Thermisch-alkalische Zersetzung der Tosylhydrazone in Diglyme

Die Zersetzungsapparatur besteht aus einem speziell angefertigten Dreihalskolben (130 ml Inhalt) mit Rührer und Tropftrichter. Der höher gezogene, dritte Schliffansatz trägt eine Destillationsbrücke mit Thermometer, Schlangenkühler, Vorstoß und Vorlage. Über einen Blasenähler ($\text{HC}\equiv\text{CH}$ Nachweis als Cu^{I} -acetylid²⁹⁾) ist ein Azotometer angeschlossen. Zur Zersetzung legt man im Kolben etwa 3-4 Äquivalente NaOCH_3 , suspendiert in absolutem Diäthylenglykoldimethyläther, vor und heizt mittels Ölbad unter Rühren auf 160-170° (innen). Sodann werden 0,015-0,020 Mol des Tosylhydrazons, im gleichen Lösungsmittel gelöst, zügig eingetropft. Methanol und der größte Teil der Reaktionsprodukte destillieren ab und werden in der Vorlage (Temp. -40°) aufgefangen. Man hält im Ölbad eine Temperatur von 175-185°. An der Destillationsbrücke steigt die Temperatur von 65° schnell auf 90-120°. Die gemessene Stickstoffmenge entspricht durchweg 90-95 % der Theorie. Nach Beendigung

der Reaktion läßt man abkühlen, versetzt das Destillat sowie den Rückstand mit der doppelten Menge Wasser und schüttelt kräftig mit n-Pentan aus. Lösungsmittel und Methanol werden dadurch entfernt, die gebildeten Kohlenwasserstoffe finden sich in der Pentanphase, die nach geringem Einengen und Trocknen mit Kaliumcarbonat oder Magnesiumsulfat, direkt für die gaschromatographische Analyse verwendet werden.

3.1.3.2. Tosylhydrazon-Zersetzung im Glykol/Glykolat-system 64)

Im Reaktionskolben der Zersetzungsapparatur (vgl. 3.1.3.1) löst man 4 Äquivalente Natrium (bezogen auf eingesetztes Tosylhydrazon) in überschüssigem, absolutem Äthylen-glykol und erhält so eine Lösung von Na-glykolat in Glykol.

Nun heizt man unter Rühren das Ölbad auf ca. 160° und tropft das Tosylhydrazon, suspendiert in Glykol, zügig ein. Die N_2 -Entwicklung wird gemessen, sie liegt in der Regel bei 90-95 % d.Th.

Typischer Ansatz: 1,6 g Na (= 0,0696 Mol) für 0,017 Mol Tosylhydrazon.

Nach Beendigung der Zersetzung versetzt man mit dem gleichen Volumen Wasser und schüttelt mit n-Pentan aus. Die Pentanlösung wird eingengt und kurz mit K_2CO_3 getrocknet; sie ist so zur Gaschromatographie zu verwenden.

Diese Variante der Tosylhydrazon-Spaltung verläuft in protonenhaltigem Milieu vorwiegend über Carbonium-ionen.

3.1.3.3. Photolytische Zersetzung von
Tosylhydrazon-Na-salzen ⁸⁾

In 180 ml Diäthylenglykoldimethyläther werden 0,02 Mol des Tosylhydrazons gelöst und mit der äquivalenten Menge NaOCH_3 versetzt. Man legt sogleich Vakuum an: unter Aufschäumen siedet das gebildete Methanol^{ab}. Die Lösung des Tosylhydrazon-Na-salzes wird in die Photolyseapparat⁶⁵⁾ (Abb.1) überführt und unter starkem Rühren mit der Bestrahlung begonnen.

Lampe: Tauchlampe Q81 (Quarzlampengesellschaft); 350 W, Hg-Hochdruckbrenner.

Zeitdauer: 30-70 h, je nach Geschwindigkeit der N_2 -Entwicklung.

N_2 -Entwicklung: 50 - 60 % d.Th.

Nach Beendigung der Photolyse gibt man zu der filtrierten Lösung (Na-p-Toluolsulfinat) die gleiche Menge Wasser und schüttelt mit n-Pentan aus. Die eingeeengte und mit K_2CO_3 getrocknete Pentanlsg. wird zur Gaschromatographie Verwandt.

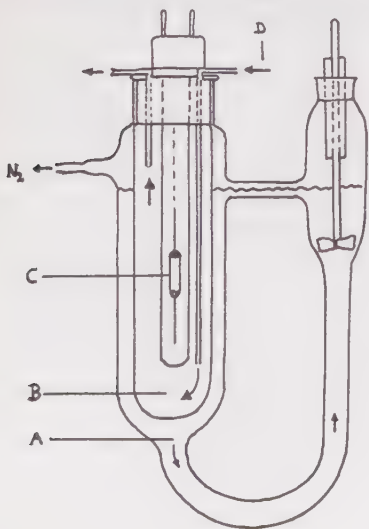


Abb. 1

- A: Umlaufende Reaktionslösung
- B: Lampenkühlwasser
- C: Hg-Brenner
- D: Kühlwassereinlaß

3.1.4. Analyse und Identifizierung der Reaktionsprodukte

Allgemeines:

a) Bei den Reaktionsprodukten handelt es sich (mit Ausnahme des Acetylens) ausschließlich um cyclische und bicyclische Olefine. Diese lassen sich gaschromatographisch auf einer 2 m langen Säule mit Silikonfett als stationärer Phase gut trennen. Zur präparativen Abtrennung dienen ebenfalls nur Säulen mit Silikonfett. (2 m: für das Gerät GGCI, 6 m: für das Gerät: Wilkens "Autoprep" A90-P3).

Die quantitative Auswertung der Gaschromatogramme zwecks Bestimmung der Produktverhältnisse erfolgt nach dem Prinzip: die Peakflächen (vereinfacht berechnet: Halbwertsbreite x Höhe) sind proportional den Gewichtsprozenten der einzelnen Komponenten. Voraussetzung ist: chemisch ähnliche Verbindungen, insbesondere isomere Kohlenwasserstoffe bzw. Olefine haben annähernd gleiche Wärmeleitfähigkeit.

Es gilt somit $\sum \text{aller Peakflächen} = \sum F_i = 100 \text{ Gew.}\%$;

$$\text{Substanz (a)} = \frac{F_a \times 100}{\sum F_i}$$

b) Zur angenäherten Bestimmung der absoluten Ausbeute wurde durchweg das folgende Verfahren angewendet: die Pentanlösung mit den Reaktionsprodukten einer Zersetzung (Vol. in der Regel 6-7 ml = 4,5-5 g) wird mit einer genau abgewogenen Menge eines Standards versetzt: z.B. 80 mg eines isomeren Olefins; Gewichts- sowie Volumenänderung sind zu vernachlässigen. Bei richtiger Dosierung resultieren im Chromatogramm Peakflächen vergleichbarer Größe. Einfache Umrechnung ergibt die Ausbeute mit etwa 2-4 % Genauigkeit.- Steht kein isomeres Olefin zur Verfügung, so wird der Lösung eine der darin enthaltenen Komponenten zugesetzt. Aus dem Verhältnis der Peakflächen vor und nach der Zugabe des Standards ergibt sich dann die Ausbeute.

c) Die eindeutige Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte durch Kombination physikalischer und chemischer Methoden.

1. Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten der Reaktionsprodukte mit denen authentischer Vergleichssubstanzen.
2. Isolierung der Verbindungen durch präparative Gaschromatographie und Identifizierung durch Analyse, Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen authentischer Substanzen bzw. Auswertung und Deutung der Spektren im Falle bisher unbekannter Verbindungen, die sich nicht unabhängig synthetisieren lassen.
3. Hydrierung der Olefine zu gesättigten Kohlenwasserstoffen und deren gaschromatographische und IR-spektroskopische Untersuchung.
4. Chemische Umwandlung bisher nicht bekannter Verbindungen in solche, die in der Literatur gut beschrieben sind. Unabhängige Synthese dieser Verbindungen und Vergleich der physikalischen Daten.

d) Benutzte Abkürzungen:

GC	: Gaschromatographie
GGCI	: präparativer Gaschromatograph, entwickelt und gebaut im Chem. Institut Marburg/Lahn
L	: Länge
T	: Temperatur
D	: Durchfluß
DET	: Detektortyp
I	: Detektor-Strom (Skt. am Gerät)
Pi	: Eingangsdruck
WLD	: Wärmeleitfähigkeitsdetektor

3.1.4.1. Thermisch-alkalische Spaltung des Tosylhydrazons von exo-Bicyclo(3.1.0)hexan-6-carboxaldehyd nach 3.1.3.1.

(A) Gaschromatographische Analyse:

Arbeitsbedingungen		Folgeprodukte u. GC-Daten			
Säule	"O" a)	Peaks b)	Verh.c)	t d)	t _R e)
L	2 m		%	1,15	1,00
T	55°				
D	58 ml·min ⁻¹		30,6	2,10	1,85
Pi	0,55 atü H ₂				
DET	WLD		69,4	6,80	5,92
I	3				
		Absolute Ausbeute : 60 % d.Th.			

a) = Perkin-Elmer Kurzbezeichnung;

Stationäre Phase: Silikonfett DC, 15% auf Celite 545,60/100

b) in der Reihenfolge zunehmender Retentionszeiten.

c) Gewichts % ;

Die Umsetzungen mit den Tosylhydrazonen wurden durchweg mindestens 2 mal wiederholt; es wird hier ein Mittelwert angegeben (vgl. theoret. Teil)

d) Retentionszeit (min);

e) Relative Retentionszeit: bez. auf Pentan, falls nicht anders angegeben.

Diese Hinweise gelten generell für alle untersuchten Systeme.

B) Präparative Gaschromatographie

Abtrennung von (II) : Bicyclo(3.2.0)hepten-(6) :

Bedingungen: Säule: Wilkens SF 96; 6 m, Silikonfett (20% auf Chromosorb P); Temperatur 80°; D:120 ml·min⁻¹.

(C) Identifizierung:

(I) , Cyclopenten: Vergleich der Retentionszeit mit der einer authentischen Probe.

(II), Bicyclo(3.2.0)hepten-(6): Vergleich der Retentionszeit, wie (I).

IR-Spektrum (Film): 3106; 3003; 2928; 2907; 2825; 1656;
1555; 1451; 1318; 1294; 1253; 1205;
1145; 1101; 1082; 1050; 935; 893;
881; 840; 806; 735 cm^{-1}

Das Spektrum stimmt mit dem des authentischen Olefins völlig überein (vgl. Anhang).

NMR-Spektrum: 15 %ige Lösung in CCl_4 mit Tetramethylsilan als innerem Standard (Zuordnung vgl. S.30)

3.1.5. Vergleichssubstanzen

3.1.5.1. Cycloheptadien-(1.3)

Dieses cyclische Dien wurde auf zwei Wegen dargestellt: nach K.Hafner et.al. aus Cycloheptatrien ⁶⁶⁾ und nach A.C.Cope aus Cyclohepten ⁴⁶⁾. Das zweite Verfahren wurde auf Grund der einfachen Handhabung und der besseren Ausbeuten bevorzugt.

Man vermischt 30 g Cyclohepten (= 0,31 Mol) mit 55,5 g N-Bromsuccinimid und 400 mg Benzoylperoxyd in 200 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff und erwärmt unter Rühren und N_2 -Atmosphäre auf dem Wasserbad. Die exotherme Reaktion ist nach 15-20 min. beendet; man erhitzt noch 20 min. zum Rückfluß, filtriert vom Succinimid ab, wäscht mit 5 %iger NaHCO_3 -Lösung und Wasser und trocknet mit Magnesiumsulfat. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels (Vak. 20 Torr) wird das rohe Cycloheptenyl-2-bromid weiterverarbeitet. (Die in der Literatur beschriebene Destillation: $K_{p_{52}}: 55^\circ$, 25 cm Vigreuxkolonne, ist unnötig, da sie nur zu vorzeitiger Zers. des Bromids und zu

schlechten Ausbeuten führt). Man versetzt das rohe Bromid mit 35 g Chinolin und heizt in einer Destillationsapparatur mit Vigreuxkolonne langsam auf 180° (0,5 h). Dabei destilliert das Cycloheptadien bei 115-120° über. Man nimmt in wenig Äther auf wäscht mit 2n HCl und Wasser, trocknet mit MgSO₄ und rektifiziert.

Ausbeute : 20 d = 68 % d.Th.

Kp₇₆₀ : 119 - 121° n_D²⁰ : 1,4970

Lit. Kp₇₆₀ : 122° n_D²⁰ : 1,4972

Lit. Kp₇₅ : 55°

UV-Spektrum (Äthanol) λ_{max} : 246 mμ; log ε : 3,69

Lit.: (Isooctan) λ_{max} : 248 mμ; log ε : 3,87

Gaschromatographie: Säule 2 m, Carbowachs, 100°, 1 atü H₂
Proben verschiedener Ansätze ergeben 90-93 % Reinheit.

3.1.5.2. Bicyclo(3.2.0)hepten-6 67) 68)

In der unter 3.1.3.3. beschriebenen Belichtungsapparatur werden 7 g (=0,075 Mol) Cycloheptadien-1.3, gelöst in 180 ml absolutem Äther, 60 h belichtet. Man hält die Lösung unter N₂-Atmosphäre, um die Ätherperoxydbildung zu vermeiden. Nach beendeter Reaktion wird die ätherische Lösung kurz mit NaHSO₃, FeSO₄ und CuCl behandelt, um geringe Peroxydspuren zu entfernen. Man dampft den Äther ab und destilliert über eine Vigreuxkolonne.

Ausbeute : 3,5 g = 50 % d.Th.

Kp₇₆₀ : 96 - 98° n_D²⁰ : 1,4669

Lit. Kp₇₆₀ : 98° n_D²⁰ : 1,4660

(IR-Spektrum und NMR-Spektrum siehe Anhang)

3.2. endo-6-Bicyclo(3.1.0)hexyl-carben

3.2.1. endo-Bicyclo(3.1.0)hexan-6-carboxaldehyd

3.2.1.1. endo-Bicyclo(3.1.0)hex-2-en-6-carboxaldehyd ⁶⁰⁾

Zu einer intensiv gerührten Suspension von 106 g (=1 Mol) wasserfreiem Na_2CO_3 , 74,5 g (=0,81 Mol) Bicyclo(2.2.1)-heptadien-2.5 und 650 g Methylenchlorid (490 ml) tropft man 75 g (=0,405 Mol) 41%ige Peressigsäure. Die Temperatur wird unter 20° gehalten. Nach beendetem Eintropfen wird noch 2 h nachgerührt. Man läßt über Nacht stehen, filtriert, prüft auf Anwesenheit von Persäure, zieht das Methylenchlorid i.Vak. ab und destilliert den Rückstand.

Ausbeute : 26 g = 61 % d.Th.

Kp_{70} : $78 - 81^\circ$ n_D^{22} : 1,4923

Lit. Kp_{75} : $84 - 86^\circ$ n_D^{25} : 1,4965

IR-Spektrum (Film): man findet $\tilde{\nu}\text{-C=C-}$: 1616 cm^{-1} und $\tilde{\nu}\text{-C=O}$: 1689 cm^{-1} dazu $\tilde{\nu}$: 855 cm^{-1}
H

Das Gaschromatogramm zeigt eine uneinheitliche Substanz, dazu Anzeichen thermischer Zersetzung oder Umlagerung.

Säule: 2 m, Di-n-decylphtalat (15% auf Chromosorb R) 125° , 0,7 atü H_2 .

(Zur näheren Charakterisierung dieses Aldehyds vgl. S.28 im theoretischen Teil).

3.2.1.2. endo-Bicyclo(3.1.0)hex-2-en-6-carbonsäure ⁶⁰⁾

25 g (=0,23 Mol) des obigen Aldehyds werden mit 140 g AgNO_3 , 180 ml absolutem Äthanol und 280 ml H_2O vermischt. Unter starkem Rühren tropft man die Lösung von 70 g NaOH in 450 ml Wasser ein, wobei unter leichter Erwärmung die Oxydation eintritt. Man rührt zum Schluß noch 2 h nach und filtriert vom Silberniederschlag ab. Das Filtrat wird mit wenig Äther geschüttelt und dann mit 5n HCl

angesäuert. Man extrahiert intensiv mit Äther und erhält nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Abkühlen auf -40° die Säure in farblosen Nadeln.

Ausbeute : 17,4 g = 73 % d.Th.

Fp : $89 - 91^{\circ}$

Lit. Fp : $91,5^{\circ}$

3.2.1.3. endo-Bicyclo(3.1.0)hexan-6-carbonsäure 60)

Im 500 ml Kolben, angeschlossen an eine Hydrierapparatur mit Schüttelvorrichtung, werden 10,5 g (=0,085 Mol) der ungesättigten Carbonsäure in 250 ml trockenem Essigester gelöst und mit 200 mg PtO_2 (1,5 h vorhydriert) bei Zimmertemperatur hydriert. Nach 20 min. sind 1,95 l H_2 (=94% d.Th.) aufgenommen; die außerordentlich glatt verlaufende Hydrierung kommt sofort zum Stillstand. Nach Entfernen des Katalysators und Einengen der Lösung, kristallisiert die Säure beim Abkühlen aus.

Ausbeute: 9 g = 84 % d.Th.

Fp : $83 - 84,5^{\circ}$

Lit. Fp : 83°

(Fp exo-Säure: 60°)

IR-Spektrum (Nujol): $\tilde{\nu}$ -OH : um 2630 cm^{-1} ; $\tilde{\nu}$ -C=O : 1692 cm^{-1}

3.2.1.4. endo-6-Hydroxymethyl-bicyclo(3.1.0)hexan 66)

10 g (=0,089 Mol) der voranstehenden Säure wurden in absolutem Äther mit 3,27 g LiAlH_4 reduziert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man den Alkohol in ausgezeichneter Ausbeute; er weist den typischen, süßlichen Geruch dieser Substanzklasse auf.

Ausbeute : 8,5 g = 95,5 % d.Th.

Kp₁₂ : 87,5°

IR-Spektrum (Film): $\tilde{\nu}$ -OH : 3322 cm⁻¹; starke Banden bei
 $\tilde{\nu}$: 1025 und 745 cm⁻¹

Phenylurethan: Fp : 85 - 86° (Petroläther)

Analyse: C ₁₄ H ₁₈ O ₂ N	berechnet	gefunden
	C 72,71 %	C 72,68 %
MG: 231,29	H 7,41 %	H 7,42 %
	N 6,06 %	N 6,21 %

3.2.1.5. endo-Bicyclo(3.1.0)hexan-6-carboxaldehyd ²¹⁾

Die Lauchenauer-Variante der Oppenauer-Oxydation ²⁶⁾
läßt sich zur Darstellung dieses Aldehyds besonders gut
anwenden. Nach der unter 3.1.1.3. beschriebenen Methode
wurden 7 g (=0,062 Mol) des Alkohols in das Aluminium-
alkoholat umgewandelt und dann mit 17 g Benzophenon oxy-
diert. Im Verlauf von 0,5 h destilliert der Aldehyd ab.
Ausbeute : 5,1 g = 74 % d.Th.

Kp₁₄ : 74 - 75° n_D²⁰ : 1,4869

IR-Spektrum (Film): $\tilde{\nu}$ -C=O : 1710 cm⁻¹; weitere intensive
H
Banden bei: 3030; 2459; 2880; 1238;
1211; 1104; 1027; 962;
926; 877; 833; 735cm⁻¹

NMR-Spektrum: Dublett des Aldehyd-Protons bei 11 τ

2.4-Dinitrophenylhydrazon: Fp : 139 - 140° (Äthanol)

3.2.1.6. Tosylhydrazon: Darstellung nach 3.1.2.

Fp : 141 - 142,5° (Methanol)

Lit. Fp : 139,5 - 140,5°

Analyse: C ₁₄ H ₁₈ O ₂ N ₂ S	berechnet	gefunden
	C 60,41 %	C 60,45 %
MG: 278,37	H 6,46 %	H 6,52 %
	N 10,06 %	N 10,34 %

3.2.2. Umsetzungen mit dem Tosylhydrazon (3.2.1.6)

3.2.2.1. Thermisch-alkalische Spaltung nach 3.1.3.1.

(A) Gaschromatographische Analyse:

Arbeitsbedingungen		Folgeprodukte u. GC-Daten			
Säule	"0"	Peaks	Verh.	t	t _R
L	2 m		%	1,30	1,00
T	50°				
D	50 ml min ⁻¹				
Pi	0,48 atü H ₂				
DET	WLD				
I	3		76	7,20	5,54
Absolute Ausbeute : 32 % d.Th.					

(B) Präparative Gaschromatographie: analog 3.1.4.1. (B).

(C) Identifizierung: wie unter 3.1.4.1. (C).

3.2.2.2. Photolyse des Tosylhydrazon-Na-salzes
nach 3.1.3.3.

(A) Gaschromatographische Analyse: wie unter 3.2.2.1.(A)

Ergebnis: Cyclopenten: 52 %
Bicyclo(3.2.0)hepten-(6): 48 %
Gesamt Ausbeute: 48,5 %

(C) Identifizierung: durch gaschromatographischen Vergleich mit den Resultaten von 3.2.2.1. bzw. 3.1.4.1.

3.3. $\text{exo-7-Bicyclo(4.1.0)heptyl-carben}$

3.3.1. $\text{exo-Bicyclo(4.1.0)heptan-7-carboxaldehyd}$ 66)69)

3.3.1.1. $\text{exo-Bicyclo(4.1.0)heptan-7-carbonsäureäthylester}$

Analog 3.1.1.1. werden in 200 g Cyclohexen 5 g Cu-Katalysator suspendiert. Man erhitzt unter starkem Rühren zum Rückfluß und tropft ein Gemisch aus 98 g Diazoessigester und der gleichen Menge Äther langsam ein (8 h). Zum Schluß wird noch eine Stunde nachgerührt. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird das überschüssige Cyclohexen abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Ausbeute : 99 g Ester = 72% d.Th. bez. auf Diazoessigester.

K_{p16} : 109 - 110° n_D^{20} : 1,4967

Lit. K_{p18} : 110° n_D^{20} : 1,4920

3.3.1.2. exo-7-Hydroxymethyl-bicyclo(4.1.0)heptan

25 g des obigen Esters (=0,16 Mol) werden durch Eintropfen in LiAlH_4 -Suspension in absolutem Äther reduziert. Bei der Aufarbeitung ist es in diesem Falle wichtig, die wässrige Phase zunächst ausdauernd mit Äther zu extrahieren und danach mit festem NaCl zu sättigen; man digeriert nochmals mit Äther, trocknet die Ätherauszüge mit MgSO_4 und destilliert nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum.

Ausbeute : 16,5 g = 81,5 % d.Th.

Kp_{10} : 96 - 98° n_D^{20} : 1,4842

Lit. Kp_{17} : 106 - 107° $n_D^{25,5}$: 1,4832

IR-Spektrum (Film): $\bar{\nu}$ -OH : 3330 cm^{-1}

NMR-Spektrum: Singulett : 5,4 τ (1H); Dublett : 6,65 τ (2H)

Multiplett: 8,3 τ (4H); Multiplett: 8,8 τ (4H)

Multiplett: 9,28 τ (3H); (Cyclopropanringprotonen)

3.3.1.3. exo-Bicyclo(4.1.0)heptan-(7)-carboxaldehyd ⁶⁹⁾

Nach der Methode der modifizierten Oppenauer-Oxydation werden 6 g (=0,047 Mol) des oben beschriebenen Alkohols mit 3,5 g Aluminiumisopropylat bei 70° und ca. 16 Torr unter langsamem Aufheizen auf 120° in das Al-Alkoholat übergeführt und dann mit 15 g Benzophenon oxydiert. Die Außentemperatur beträgt zum Schluß 190 - 200°. Bei 14 Torr destilliert der Aldehyd langsam ab.

Ausbeute : 3,9 g = 64,5 % d.Th.

Kp_{14} : 94 - 96° n_D^{20} : 1,4891 Oxim: Fp: 127°

Lit. Kp_{17} : 92 - 94° n_D^{20} : 1,4883 Oxim: Fp: 124-125°

IR-Spektrum (Film): $\tilde{\nu}_{\text{H-C=O}}$: 1710 cm^{-1}

NMR-Spektrum: Dublett des Aldehydprotons bei 0,6

2.4.-Dinitrophenylhydrazon:

Fp: 203 - 204° (Äthanol) 69)

Lit. Fp: 200 - 201°

3.3.1.4. Tosylhydrazon: Darstellung nach 3.1.2.

Fp: 170 - 171° (Methanol)

Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	berechnet	gefunden
	C 61,61 %	C 61,72 %
MG: 292,41	H 6,89 %	H 6,66 %
	N 9,58 %	N 9,72 %

3.3.2. Umsetzungen mit Tosylhydrazon (3.3.1.4)

3.3.2.1. Thermisch-alkalische Spaltung nach (3.1.3.1.)

(A) Gaschromatographische Analyse:

Arbeitsbedingungen		Folgeprodukte u. GC-Daten			
Säule	"0"	Peaks	Verh.	t	t _R
L	2 m	Pentan	°/.	0,85	1,00
T	100°	 (I)	33,3	2,25	2,65
Pi	0,5 atü H ₂	 (II)	66,7	5,95	7,00
Det	WLD				
D	56 ml·min ⁻¹				
I	3				
Absolute Ausbeute : 60 % d.Th.					

(B) Präparative Gaschromatographie:

Säule 200 x 2 cm (20% Silikonfett auf Sterchanol,
0,2-0,3 mm); 100°, He als Trägergas; Gerät GGCI.

Abtrennung von Bicyclo(4.2.0)octen-(7) u. Cyclohexen.

(C) Identifizierung:

(I u. II): Vergleich der Retentionszeiten mit denen
authentischer Proben.

(II): IR-Spektrum (Film): 3096; 3012; 2915; 2841; 1626;
1558; 1538; 1456; 1443; 1348;
1300; 1282; 1193; 1166; 1136;
1109; 1056; 985; 932; 873;
851; 816; 789; 772; 746;
719; 707 cm⁻¹

Stimmt mit dem Spektrum der Vergleichssubstanz gut
überein, vgl. Anhang.

NMR-Spektrum: 15%ige Lösung in CCl₄ mit Tetramethylsilan
als innerem Standard; vgl. Anhang.

3.3.2.2. Photolyse des Tosylhydrazon-Na-salzes nach 3.1.3.3

Gaschromatographische Analyse: Bed. wie unter 3.3.2.1.

Reaktionsprodukte: Cyclohexen	55 %
Bicyclo(4.2.0)octen-(7)	45 %

Absolute Ausbeute:	45 %
--------------------	------

Identifizierung: durch gaschromatographischen Vergleich
mit den Resultaten von 3.3.2.1. (A).

3.3.2.3. Thermisch-alkalische Spaltung in Glykol/

Glykolat nach 3.1.3.2.

(A) Gaschromatographische Analyse:

Arbeitsbedingungen		Folgeprodukte u. GC-Daten			
Säule	"O"	Peaks	Verh.	t	t _R
L	2 m	Pentan	·/·	0,90	1,00
T	100°		11,8	2,3	2,56
D	58 ml, min ⁻¹	UX	16,0	5,13	5,70
Pi	0,48 atü H ₂		72,2	6,07	6,75
DET	WLD	Absolute Ausbeute : 22 % d.Th.			
I	3				

Identifizierung: durch gaschromatographischen Vergleich mit den Ergebnissen von 3.3.2.1. und 3.3.2.2.

Der peak UX ist nicht identisch mit Cyclooctadien-1.3 und wurde nicht näher untersucht.

3.3.3. Vergleichssubstanzen

3.3.3.1. Bicyclo(4.2.0)octen-7 66) 71)

Das aus Cyclooctatetraen über das 7.8-Dibrom-bicyclo-(4.2.0)octa-2.4-dien gut zugängliche trans-7.8-Dibrom-bicyclo(4.2.0)octan ⁷⁰⁾ läßt sich leicht mit ZnCu-Paar oder Magnesium zum Bicyclo(4.2.0)octen-7 dehalogenieren. 7 g (=0,026 Mol) trans-7.8-Dibrom-bicyclo(4.2.0)octan werden mit 10 g ZnCu-Paar in 40 ml absolutem Äthanol zum Rückfluß erhitzt. Nach 8 h läßt man abkühlen, filtriert vom Niederschlag ab, gibt 20 ml Wasser hinzu und schüttelt mit Pentan aus. Nach kurzem Trocknen mit K_2CO_3 , dampft man das Pentan ab und destilliert unter Normaldruck.

Ausbeute : 2 g = 72 % d.Th.

K_{P760} : 125 - 127° n_D^{20} : 1,4761

Lit. K_{P760} : 132,5° (Kolonne) n_D^{20} : 1,4761

IR- u. NMR-Spektrum: vgl. unter 3.3.2.

Bicyclo(4.2.0)octen-7 läßt sich auch in mäßiger Ausbeute photochemisch aus Cyclooctadien-1.3 darstellen

3.3.3.2. Cyclooctadien-1.3

wurde nur für die Gaschromatographie benötigt.

Das im Handel erhältliche Olefin erwies sich als genügend rein.

3.4. Bicyclo(5.1.0)octyl-carben

3.4.1. Darst. von Bicyclo(5.1.0)octan-8-carboxaldehyd

3.4.1.1. Bicyclo(5.1.0)octa-2.4-dien-8-carbonsäure -

äthylester 28)

Zu 340 g Cycloheptatrien, vermischt mit 6 g Cu-Katalysator, läßt man unter starkem Rühren bei 85-90° insgesamt 73 g (=0,65 Mol) Diazoessigester tropfen (6 h) (vgl. 3.1.1.1.). Nach beendeter Reaktion wird noch eine Stunde nachgerührt; die freigesetzte Stickstoffmenge (15,9 l) entspricht vollständiger Zersetzung des Diazoessigesters. Man filtriert vom Katalysator ab und entfernt das überschüssige Cycloheptatrien bei 30° i.Vak.. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum fraktioniert.

Ausbeute : 83 g = 71,3 % d.Th. (Lit. 60 %)

Kp₂ : 79 - 81°

n_D²⁰ : 1,5080

Lit. Kp_{0,1} : 54 - 56°

Maleinsäureanhydridaddukt:

Fp : 147,5 - 148,5° (Aceton/Petroläther)

Lit. Fp : 147 - 148°

Gaschromatographie: Säule: 6 m, Apiezonfett (15% auf Chromosorb R) 200°, 1,5 atü H₂.

Die Substanz zeigt nur einen Peak, dazu eine geringfügige Verunreinigung; die in der Literatur ²⁸⁾ angegebenen zwei Peaks (als cis/trans Isomere gedeutet) konnten nicht reproduziert werden.

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ -C=O : 1720 cm⁻¹ (= Lit.)

UV-Spektrum (Äthanol): $\lambda_{\max}$: 252 mμ (logε: 3,64)

Lit.: $\lambda_{\max}$: 250 mμ (logε: 3,54)

3.4.1.2. Bicyclo(5.1.0)octan-8-carbonsäureäthylester

a) Darstellung durch Hydrierung des vorstehenden ungesättigten Esters:

13 g des Esters ($=0,073$ Mol) werden in 180 ml trockenem Essigester, mit 300 mg PtO_2 (1 h vorhydriert) bei $20-30^\circ$ hydriert. Unter leichter Wärmetönung (Temp. steigt auf 30° an) werden in 20 min. 3,4 l H_2 ($=95\%$ d.Th.) aufgenommen. Nach dem Entfernen des Katalysators und des Lösungsmittels destilliert man im Vakuum.

Ausbeute: 10 g = 75 % d.Th.

Kp_1 : $77 - 78^\circ$ n_D^{20} : 1,4732

IR-Spektrum (Film): 2959; 2890; 2833; 1718; 1456; 1337;
1309; 1215; 1163; 1093; 1025; 974;
949; 900; 863; 838; 807; 741;
 718 cm^{-1}

b) Darstellung aus Cyclohepten und Diazoessigester:

In Analogie zu ähnlichen Estern (z.B. 3.1.1.1.) läßt man zu 210 g Cyclohepten (mit 3 g Cu-Katalysator) bei 85° 38 g ($=0,33$ Mol) Diazoessigester tropfen. Nach 4 h ist die Anlagerung beendet. ($7,5$ l N_2 = 92 % d.Th.). Man rührt noch eine Stunde nach und trennt vom Katalysator ab. Das überschüssige Olefin wird bei $30 - 40^\circ$ und 15 Torr entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Ausbeute : 40,2 g = 67 % d.Th.

Kp_2 : $82 - 84^\circ$ n_D^{20} : 1,4738

IR-Spektrum (Film): Völlige Übereinstimmung mit dem unter 3.4.1.2. a) beschriebenen Spektrum.

3.4.1.3. exo-8-Hydroxymethyl-bicyclo(5.1.0)octan

Aus 27,5 g (=0,151 Mol) des Esters (3.4.1.2.) erhält man durch Reduktion mit 5 g LiAlH_4 in absolutem Äther unter den üblichen Bedingungen den Alkohol in guter Ausbeute.

Ausbeute : 19,4 g = 91 % d.Th.

Kp_1 : 79,5 - 80° n_D^{20} : 1,4897

IR-Spektrum (Film): 3279; 2959; 2882; 2809; 2762; 1449;
1429; 1099; 1028; 990; 833; 800;
774 ; 731 cm^{-1}

Phenylurethan: Fp: 65 - 66° (n-Hexan)

Analyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2$	berechnet	gefunden
	C 74,10 %	C 74,70 %
MG: 259,34	H 8,16 %	H 8,17 %
	N 5,40 %	N 5,46 %

3.4.1.4. Bicyclo(5.1.0)octan-8-carboxaldehyd

Oppenauer-Oxydation 26)

10 g des Alkohols 3.4.1.3. werden mit 6 g Al-isopropylat bei 16 Torr und 70° in das Aluminiumalkoholat überführt. Man erhitzt zum Schluß auf 120° und gibt 15 g Benzophenon hinzu. Bei 14-16 Torr destilliert der gebildete Aldehyd sehr langsam ab. Man steigert die Temperatur bis auf 200°:

Ausbeute : 4 g = 40,5 % d.Th.

Kp_{14} : 108 - 112°

IR-Spektrum (Film): $\hat{\nu}_{\text{C=O}}$: 1695 cm^{-1} ; daneben eine schwache Bande bei 1660 cm^{-1} , die der Carbonylgruppe des Benzophenons zuzuordnen ist.

Der Aldehyd läßt sich auf Grund seines hohen Siedepunkts unter den erforderlichen Reaktionsbedingungen nicht frei von Benzophenon darstellen.

3.4.1.5. Bicyclo(5.1.0)octan-8-carboxaldehyd-
tosylhydrazon

Aus wässriger, salzsaurer Tosylhydrazinlösung läßt sich ein halbkristallines Produkt fällen, das nach Behandeln mit Petroläther/Benzol, 8 stündigem Stehen bei -40° und anschließendem Trocknen i. Vak. fest wurde. Eine kleine Probe ließ sich aus Petroläther umkristallisieren:

Fp : $96 - 99^{\circ}$ (Zers.)

IR-Spektrum (Nujol): $\tilde{\nu}$ -N-H : 3110 cm^{-1}
 $\tilde{\nu}$ -C=N- : 1621 cm^{-1}
 $\tilde{\nu}$ -C=C- () : 1590 cm^{-1}
vgl. 3.1.2.

3.4.2. Umsetzungen des Tosylhydrazons (3.4.1.5.)

3.4.2.1. Thermisch-alkalische Spaltung nach 3.1.3.1.

(A) Gaschromatographische Analyse:

Arbeitsbedingungen		Folgeprodukte u. GC-Daten			
Säule	"0"	Peaks	Verh.	t	t _R
L	2 m	 Pentan (I)	°/.	0,80	1,00
T	110°				
D	54 ml·min ⁻¹	 (II)	28,8	3,25	4,06
Pi	0,49 atü H ₂				
DET	WLD		72,2	7,80	9,75
I	3				
Absolute Ausbeute : 33 % d.Th.					

(B) Präparative Gaschromatographie:

6 m, Carbowachs 2M (30% auf Chromosorb P 60/80), 125°;
D = 120 ml H₂·min⁻¹.

Abtrennung von: (I) Cyclohepten
(II) Bicyclo(5.2.0)nonen-(8)

(C) Identifizierung:

(I) Durch Vergleich der Retentionszeiten, anhand von authentischem Cyclohepten.

(I) IR-Spektrum (Film): stimmt mit dem des authentischen Olefins überein.

3012; 2915; 2841; 1658; 1443; 1267; 1218; 1206;
1107; 1070; 975; 833; 803; 697; 675 cm^{-1}

(II) Analyse: C_9H_{14}	berechnet	gefunden
	C 88,45 %	C 88,30 %
MG: 122,2	H 11,55 %	H 11,45 %

(II) IR-Spektrum (Film):

3106; 3021; 2890; 2841; 1639; 1563; 1458; 1447;
1439; 1348; 1316; 1284; 1261; 1217; 1208; 1147;
1089; 1048; 944; 926; 853; 796; 776; 758;
736; 692 cm^{-1}

(II) NMR-Spektrum: vgl. S. 30

3.4.3. Gaschromatographische Bestimmung des Exo/Endo-Verhältnisses in der Reihe der Bicyclo(n.1.0)alkan-carbonsäureester.

Arbeitsbedingungen (GC) und Ergebnisse

ESTER	— G C —	Exo/Endo Literaturwerte	
(I) 3.1.1.1.	2m, Polyäthylenglykol (15% auf Celite 545, 60/100) 145°, 0,6 atü H ₂ , WLD	84,8:15,2	·/·
(II) 3.3.1.1.	160°, sonst wie (I)	90,5:9,5	94,1:5,9 72)
(III) 3.4.1.2.	6m, Apiezonfett (15% auf Chromosorb R 60/80) 200°, 2 atü H ₂ , WLD	84,0:16	·/·
" "	50m, GOLAY-Säule (1G27) Polyphenyl- äther 200°, FID, 2 atü N ₂	81,5:18,5	·/·
(IV) 3.4.1.2. a	6m, Apiezonfett (15% auf Chromosorb R 60/80) 200°, 2 atü H ₂ , WLD	83 : 17	·/·
" "	50m, GOLAY-Säule (1G27) Polyphenyl- äther 200°, FID, 2 atü N ₂	82,7:17,3	·/·

Abkürzung: FID : Flammenionisationsdetektor

3.5. Spiro-carben



(A)

3.5.1. Darstellung von Spiro(2.4)heptan-4-on

3.5.1.1. 1-(2-Bromäthyl)-1-carbäthoxycyclopentanon-(2) ³⁵⁾

a) Kaliumenolat des Cyclopentanon-o-carbonsäureäthyl-
esters:

Zu 196 g (=3,5 Mol) KOH, gelöst in 50 ml Wasser und 890 ml Äthanol werden unter Kühlung auf 0° 540 g (=3,46 Mol) Cyclopentanon-o-carbonsäureester gegeben. Nach Zugabe von 180 ml Äther wird das kristallin ausgefallene Kaliumsalz abgesaugt und mit wenig Wasser (eiskalt) gewaschen.

Man erhält : 205 g = 84 % d.Th.

b) Alkylierung:

340 g (=1,77 Mol) des Kaliumenolats werden mit 4 kg 1.2-Dibromäthan versetzt und unter Rühren 7,5 h auf einer Temperatur von 90⁰± 5° gehalten. Nach dem Erkalten wird vom Kaliumbromid und nicht umgesetzten Enolat abgesaugt und das überschüssige 1.2-Dibromäthan i.Vak. entfernt. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum destilliert.

Ausbeute : 115 g = 25 % d.Th.

Kp₂ : 127-128° n_D²⁵ : 1,4852

Lit. Kp₄ : 143-144° n_D^{22,5} : 1,4802

IR-Spektrum (Film): $\tilde{\nu}$ C=O : 1754cm⁻¹; $\tilde{\nu}$ -C=O (Ester):1724cm⁻¹

3.5.1.2. 1-(2-Bromäthyl)-cyclopentanon-(2) ³⁵⁾

113 g (=0,43 Mol) des Bromäthylketoesters werden mit 450 ml 40%iger Bromwasserstoffsäure und 12 g Siedesteinen versetzt und 1,5 h auf dem Wasserbad erhitzt. Unter CO₂-Entwicklung bildet sich an der Oberfläche eine ölige, oft blaugrün gefärbte Schicht. Man versetzt mit dem gleichen Volumen Wasser, trennt die Phasen und äthert noch 5 mal nach. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird an der Ölpumpe fraktioniert.

Ausbeute : 80 g = 97,5 % d.Th.

Kp₂ : 101 - 105° n_D²⁰ : 1,5006

Lit. Kp₄ : 99° n_D^{24,5} : 1,5000

IR-Spektrum (Film): $\tilde{\nu}$ -C=O : 1727 cm⁻¹

3.5.1.3. Spiro(2.4)heptan-4-on 35) 73)

80 g (=0,42 Mol) 1-(2-Bromäthyl)-cyclopentanon-(2) werden mit 200 ml 30%igen KOH 30 min. lang unter häufigem Schütteln auf dem Luftbad zu gelindem Sieden erwärmt. Nach dem Abkühlen trennt man die obere, organische Schicht ab und äthert die wässrige Phase 5 mal nach. Die Ätherauszüge werden kurz mit wasserfreiem MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Man destilliert im Vakuum.

Ausbeute : 41 g = 89 % d.Th.

Kp₂₀ : 63 - 65,5° n_D²⁰ : 1,4668

Lit. Kp₁₄ : 54 - 55° n_D^{17,5} : 1,4688

IR-Spektrum (Film): $\tilde{\nu}$ C=O : 1718 cm⁻¹;

$\tilde{\nu}$  : 1013 cm⁻¹;

$\tilde{\nu}$ -CH- Cyclopropanring: 3075 cm⁻¹;

NMR-Spektrum: 2 Triplets: bei 9,00 τ u. 9,20 τ (4H) Ring
(Lit. 73) 8,84 - 9,37 τ)

1 Multiplett: bei 7,64 - 8,12 τ (6H) Fünfring
(Lit. 73) 7,65 - 8,09 τ) vgl. Anhang

2.4-Dinitrophenylhydrazon: Fp: 156 - 157° (Äthanol)

3.5.1.4. Spiro(2.4)heptan-4-on-tosylhydrazon

Darstellung nach 3.1.2. in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$

Fp: 159 - 160° (Methanol/Wasser)

Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$

MG: 278,37

	berechnet	gefunden
C	60,41 %	C 60,18 %
H	6,46 %	H 6,53 %
N	10,06 %	N 10,28 %

3.5.2. Umsetzungen mit dem Tosylhydrazon 3.5.1.4.

3.5.2.1. Thermisch-alkalische Spaltung nach 3.1.3.1.

(A) Gaschromatographische Analyse:

Arbeitsbedingungen		Folgeprodukte u. GC-Daten			
Säule	"0"	Peaks	Verh.	t	t _R
L	2 m		I	0,95	1,00
T	85°			4,55	4,79
D	58 ml·min ⁻¹	UX	II	5,05	5,31
Pi	0,52 atü H ₂		III	6,7	7,05
DET	WLD			45,2	
I	3				

(B) Präparative Gaschromatographie:

Säule: 200 x 2 cm, Silikonöl (20% auf Sterchamol; 0,2-0,3 mm) 85°, He als Trägergas, Gerät: GGCI, Chromatogramm wie unter (A).

Abgetrennt wurden:

- (I) 1.2-Dimethylen-cyclopentan und
- (III) $\Delta^{1.5}$ -Bicyclo(3.2.0)hepten
- (II) UX ist auf Grund der geringen Menge und der Lage direkt an Peak (I) nicht isolierbar.

(C) Identifizierung

$\Delta^{1.5}$ -Bicyclo(3.2.0)hepten: siehe unter 3.5.2.2. und 3.5.3.

1.2-Dimethylen-cyclopentan:

Das IR-Spektrum (Film) der isolierten Substanz stimmt völlig mit dem in der Literatur ⁴⁷⁾ abgebildeten überein.

Charakteristische Frequenzen der Gruppe >C=C< :

$\tilde{\nu}=\text{C-H}$ Valenz 3058 cm^{-1}

$\tilde{\nu} \text{ >C=CH}_2$ " 1639 cm^{-1}

$\tilde{\nu}=\text{C-H}$ def. 886 cm^{-1} vgl. Anhang

Die Substanz wird schon nach ca. 30 h trübe und schließlich fest: Dienadduktbildung und Polymerisation (auch beim Aufbewahren unter 0°); vgl. ⁴⁷⁾

Gaschromatographie des reinen $\Delta^{1.5}$ -Bicyclo(3.2.0)heptens bei successiv erhöhter Einspritzblocktemperatur (T_i)

Nachweis der thermischen Umwandlung (III) $\longrightarrow$ (I)

Arbeitsbedingungen

Säule "O" $T: 90^\circ$, 2 m 0,5 atü H_2 , D: 57 ml min^{-1}	(III)	(I) (=100%)
$T_i (^\circ\text{C}) \longrightarrow$ 115	98,7	1,3
175	96,9	3,1
200	94,7	5,3
210	80,4	19,6
220	58,2	41,8
240	45,9	54,1
255	43,1	56,9
275	2,0	98,0

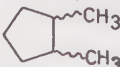
3.5.2.2. Hydrierungen:

Isolierte, bisher unbekannte Olefine, sowie auch die Pentanlösungen mit den Reaktionsprodukten der Zersetzungsreaktion, wurden im Mikromaßstab mit PtO_2 als Katalysator in Pentan hydriert und die Resultate danach gaschromatographisch und IR-spektroskopisch mit authentischen Proben verglichen.

Apparatur: KÖlbchen mit Magnetriührer, Dreiwegehahn und angeschlossenem Wasserstoffballon (ca. 1,5 l Inhalt).

a) Pentanextrakt von 3.5.2.1.:

Gaschromatographische Analyse, Bedingungen analog 3.5.2.1.

Peaks	t	t_R	Bemerkungen
Pentan	0,92	1,00	
 (I)	3,55	3,78	nicht quant. hydriert
 (II)	4,36	4,85	Isomere
 (III)	5,05	5,50	
 (IV)	5,53	6,02	2 %
b) Zum Vergleich:	t	t_R	authent.Proben
	3,78	4,12	(3.5.4.1.)
	5,05	5,50	(3.5.4.3.)

Die Hydrierungsprodukte enthalten kein Spiro(2.4)heptan, d.h. die Reaktion 3.5.2.1. liefert kein Spiro(2.4)hepten-(4).

c) Hydrierung des reinen $\Delta^{1.5}$ -Bicyclo(3.2.0)heptens (IV) führt zum gleichen Resultat. Bicyclo(3.2.0)heptan wurde präparativ abgetrennt; Bed. wie unter 3.5.2.1.

Sein IR-Spektrum (Film) war identisch mit dem einer identischen Probe, die ebenfalls gaschromatographisch gereinigt war; vgl. Anhang.

3.5.2.3. Photolyse des Tosylhydrazon-Na-salzes n. 3.1.3.3.

S y s t e m



(A) Gaschromatographische Analyse:

Arbeitsbedingungen		Folgeprodukte u. GC-Daten			
Säule	"0"	Peaks	Verh.	t	t _R ^{b)}
L	2 m	Pentan	1/	1,00	0,25
T	85°	Toluol a)	5,3	4,75	1,22
D	53 ml·min ⁻¹				
Pi	0,52 atü H ₂				
DET	WLD	(I)	94,7	6,93	1,76
I	3	()c)	1/	(3,93)	1,00
Absolute Ausbeute : 65 - 75 % d.Th.					

a) entsteht durch photolytische Spaltung des primär gebildeten Na-p-Toluol-sulfinats.

b) hier bezogen auf Bicyclo(3.2.0)hepten-(6), als Standard nachträglich zugesetzt c).

(B) Präparative Gaschromatographie: wie unter 3.5.2.1.

Abtrennung von (I): $\Delta^{1.5}$ -Bicyclo(3.2.0)hepten

(C) Identifizierung: ebenfalls analog 3.5.2.1.

3.5.2.4. Thermisch-alkalische Spaltung des Tosylhydrazons
im System: Glykol/Na-Glykolat nach 3.1.3.2.

(A) Gaschromatographische Analyse:

Arbeitsbedingungen		Folgeprodukte u. GC-Daten			
Säule	"O"	Peaks	Verh.	t	t _R
L	2 m	Pentan	·/·	0,92	1,00
T	85°				
D	55 ml·min ⁻¹	UX ⁺⁾	14,7	4,15	4,52
Pi	0,49 atü H ₂		43,0	4,70	5,12
DET	WLD		42,3	6,85	7,28
I	3				
Absolute Ausbeute : 45 % d.Th.					

(B) keine präparative Abtrennung.

(C) Identifizierung: durch gaschromatographischen Vergleich mit den unter 3.5.2.1. u. 3.5.2.2. beschriebenen Resultaten.

⁺⁾ UX wurde nicht näher untersucht.

3.5.3. $\Delta^{1.5}$ -Bicyclo(3.2.0)hepten

3.5.3.1. Physikalische Daten; Analyse;

a) Kp_{760} 118 - 119° (Mikromethode; Kapillarröhren)

b) $n_D^{21,5}$: 1,4775

c) Gaschromatographie: Gemisch: $\Delta^{1.5}$ -Bicyclo(3.2.0)hepten
und Bicyclo(3.2.0)hepten-(6)-.

Bedingungen: Säule "0" (vgl. 3.5.2.3.) 80°, 85° u. 90°.

Reproduzierte relative Retentionszeit, bez. auf
Bicyclo(3.2.0)hepten-(6)

t_R : 1,76

d) Analyse: C_7H_{10}

	berechnet	gefunden
C	89,29 %	C 88,77 %
H	10,71 %	H 11,23 %
MG: 94,15		

3.5.3.2. Spektren

IR-Spektrum (Film): (PE-Infracord): 2915⁺; 2890⁺; 2815⁺;
1456; 1433; 1290(w); 1227; 1190; 1159;
(w: schwach) 1104(w); 1070; 990(w); 935(w); 880;
727 cm^{-1}

IR-Spektrum (Film): PE-421 (Gittergerät): zeigt alle oben
notierten Banden; im Bereich der
C-H Schwingung s.o.⁺) infolge besse-
Auflösung: 2941; 2915; 2846; 2830 cm^{-1}
vgl. Anhang.

Beide Spektren zeigen zwischen 1500. u. 1700 cm^{-1} keine
Bande.

Raman-Spektrum:

Zeigt eine Linie $\bar{\nu}C=C$: 1677 cm^{-1} (Bereich der tetra-
alkylierten $>C=C<$ Bindung) die restlichen Linien wur-
den nicht zugeordnet.

NMR-Spektrum: 15%ige Lösung in CCl_4 mit Tetramethylsilan als innerem Standard.

Multiplett (schmal): 7,47 τ (4H) Vierringprotonen

" (breit) : 7,7-8,1 τ (6H) Fünfringprotonen

keine Banden im Bereich der olefinischen Protonen.

Zuordnung: auf Grund der charakteristischen chemischen Verschiebung (vgl.⁴¹⁾ ⁴²⁾) eindeutig für $\Delta^{1.5}$ -Bicyclo(3.2.0)hepten.

3.5.3.3. Überführung des $\Delta^{1.5}$ -Bicyclo(3.2.0)heptens in

1.4-Cycloheptandion-bis-2.4-dinitrophenylhydrazon

Das bicyclische Olefin läßt sich glatt in einstufiger Reaktion in das Derivat des 1.4-Cycloheptandion umwandeln: man löst 500 mg 2.4-Dinitrophenylhydrazin in 18 ml absolutem Äthanol und 2 ml konz. H_2SO_4 , bringt die Lösung in ein längliches Schliffkölbchen und fügt 50-70 mg des Olefins hinzu. Über einen Vorstoß, dessen Rohr in die Reaktionslösung taucht, wird Ozon eingeleitet. Nach 5 min. beginnt das orangerote Hydrazon auszufallen; in 30 min. ist die Ozonisierung beendet. Der Niederschlag wird abgetrennt, mit wenig Äthanol gewaschen und aus Nitrobenzol/Äthanol (1:3) umkristallisiert.

Fp: 241-242°

Authentische Vergleichssubstanz(3.5.4.6) Fp: 240-242°

Mischschmelzpunkt : 239-241,5°

IR-Spektrum (KBr) :

3322; 3105; 2930; 1616; 1588; 1517; 1502; 1413; 1330;
1310; 1285; 1255; 1219; 1134; 1076; 1048; 920; 843;
790; 758; 739; 720; 705; 678; 640 cm^{-1}

Stimmt mit dem Spektrum der Substanz 3.5.4.6. völlig überein.

3.5.4. Vergleichssubstanzen

3.5.4.1. Bicyclo(3.2.0)heptan ⁶⁸⁾

Im 100 ml Kolben werden 100mg PtO_2 in 40 ml n-Pentan 0,5 h vorhydriert (Schüttelapparatur). Man gibt dann 3 g (=0,031 Mol) Bicyclo(3.2.0)hepten-6 (vgl. 3.1.5.2.) hinzu; nach 1 h sind 720 ml H_2 (=94,2 % d.Th.) aufgenommen. Der Katalysator wird abgetrennt, das Pentan verdampft, und der Rückstand über eine 8 cm Vigreuxkolonne destilliert.

Ausbeute : 2,6 g = 85 % d.Th.

Kp_{760} : 108 - 109° n_D^{20} : 1,4532

Lit. Kp_{760} : 109 - 109,5° n_D^{20} : 1,4529

IR-Spektrum: vgl. Anhang.

3.5.4.3. Spiro(2.4)heptan ⁷³⁾

Durch Wolff-Kishner-Reduktion des Spiro(2.4)heptan-4-ons nach der vereinfachten Methode von Huang-Minlon läßt sich der Kohlenwasserstoff - auch bei kleinen Ansätzen - in guter Ausbeute darstellen.

Es werden 5 g des Ketons (=0,0455 Mol) mit 1,8 g 85%iger Hydrazinhydratlösung (0,15 Mol H_2NNH_2) und 2,5 g KOH in 35 ml Diäthylenglykol 1,5 h zum Rückfluß erhitzt. Hiernach setzt man eine Destillationsbrücke auf und destilliert (bis zu einer Außentemperatur von 200°) Hydrazin, Wasser und das Reaktionsprodukt ab. (Zeit 2 h). Nach dem Abkühlen verdünnt man das Destillat sowie den Rückstand mit dem gleichen Volumen Wasser und äthert aus (man kann auch mit n-Pentan ausschütteln). Die getrockneten Ätherauszüge werden eingengt und über eine 10 cm Vigreuxkolonne rektifiziert.

Ausbeute : 3,9 g = 91,5 % d.Th.

Kp_{760} : 109 - 110° n_D^{20} : 1,4530

Lit. Kp_{760} : 109 - 109,5° n_D^{20} : 1,4532

Die Substanz ist zu 96 % rein (Gaschromatographie).

1.4-Cycloheptandion-bis-2.4-dinitrophenylhydrazon

Synthese nach Arbeiten von A.C. Cope ⁴⁶⁾

3.5.4.4. 2-Cyclohepten-1.4-endoperoxyd

Apparatur: Ein 2 l Dreihalskolben mit Thermometer und Gasableitungsrohr trägt im mittleren Schliff einen Vibromischer, dessen Ansatzrohr gleichzeitig zur Gas-einleitung dient. Über eine Waschflasche wird der Sauerstoff eingeleitet. Der Dreihalskolben befindet sich zur Kühlung in einem 7 l Stutzen, (fließendes Wasser) 15°).

Durchführung: Man beschickt den Kolben mit 950 ml absolutem Athanol, 5 g Cycloheptadien-1.3 und 350 mg Eosinnatrium. Dann leitet man über den Vibrator unter wirksamer Umwälzung der Reaktionsmischung einen kräftigen Sauerstoffstrom hindurch. Die Bestrahlung erfolgt durch Tageslichtlampen (Osram GUR 53, je 300 Watt), die dicht am Kühlstutzen angeordnet sind. Nach 24 h werden in Abständen von 12 h Proben von 1 ml entnommen und in geeigneter Verdünnung UV-spektroskopisch untersucht. Auf diese Weise läßt sich die Konzentrationsabnahme des Cycloheptadien-1.3 ($\max$ 248 mu) gut verfolgen. Nach 150 h sind 85 % des Diens verbraucht; im UV-Spektrum tritt die kürzerwellige Bande des 2-Cyclohepten-1.4-endoperoxyds auf (190-200 mu). Nach Beendigung der Bestrahlung leitet man 0,5 h Stickstoff durch. Die Aufarbeitung geschieht wegen der Explosionsneigung des Peroxyds in drei Portionen. Das Äthanol wird bei 40 Torr vorsichtig abgezogen: Restvolumen ca. 120 ml.

Das Eosinnatrium stört weder bei der Messung der UV-Spektren, noch bei der Weiterverarbeitung zum Cycloheptandiol.

3.5.4.5. 1.4-Cycloheptandiol (Isomerengemisch)

250 mg PtO_2 gelöst in 50 ml absolutem Äthanol werden an der Schüttelapparatur 1 h vorhydriert, man gibt die Lösung des Peroxyds (ca. 120 ml) hinzu und hydriert bei Zimmertemperatur. Nach 30 min. sind 2,2, 1 H_2 aufgenommen (=92% d.Th.; bez. auf 85% Ausbeute beim Peroxyd). Die Hydrierung kommt zum Stillstand. Man filtriert vom Katalysator und engt i.Vak. ein; das zurückbleibende zähflüssige Öl wird gemäß 3.6.1.5. einer Kurzwegdestillation unterworfen, (Bad 90-100°; 0,8 Torr), man erhält das 1.4-Cycloheptandiol (überwiegend das cis Isomere⁴⁶⁾) als farblose, ölige Flüssigkeit.

Ausbeute : 3,5 g = 59,5 % d.Th.

3.5.4.6. Oxydation zu 1.4-Cycloheptandion und Darst. des 2.4-Dinitrophenylhydrazons

Zur Oxydation werden 200 mg des Diols in 20 ml CH_3COOH gelöst, auf 15° abgekühlt und dazu unter gutem Rühren die Lösung von 310 mg CrO_3 in 10 ml Eisessig getropft. Es wird noch 5 h bei Zimmertemperatur gerührt und danach mit 5 ml Methanol versetzt und mit 60 ml H_2O verdünnt. Man schüttelt 3 mal mit 50 ml Methylenchlorid aus, wäscht gut mit NaHCO_3 Lösung und Wasser nach und trocknet über Magnesiumsulfat. Die auf 5 ml eingeeengte $\text{CH}_2\text{-Cl}_2$ -Lösung wird mit überschüssigem 2.4-Dinitrophenylhydrazin (gelöst in Methanol/ HCl) versetzt: 1.4-Cycloheptandion-bis-2.4-dinitrophenylhydrazon fällt als orangegelber Niederschlag aus.

Fp: 240 - 242°

(2 mal aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ /Äthanol 1 : 3)

Lit. Fp: 242,0-242,4°

Mischschmelzpunkt (3.5.4.6 + 3.5.3.3) Fp: 239 - 241,5°

IR-Spektrum (KBr): vgl. 3.5.3.3.

3.6. Spirocarben (B)

3.6.1. Spiro(2,5)octan-4-on, Weg (a)

3.6.1.1. Cyclohexen-1-yl-essigsäureäthylester

Der aus Cyclohexanon, Zink und Bromessigester nach Reformatzky leicht zugängliche 2-(1-Hydroxycyclohexyl)-essigsäureäthylester wird mit P_2O_5 (1,25 Mol/Mol Ester) in Benzol dehydratisiert. Man erhält aus 235 g (=1,22Mol) Hydroxyester 120 g des ungesättigten Esters = 57% d.Th.

Kp : 99 - 102° Lit. Kp : 98 - 100°

Der Ester enthält 9,5% Cyclohexyliden-essigsäureäthylester (Gaschromatographisch bestimmt).

3.6.1.2. 2-(Cyclohexen-1-yl)äthanol

120 g des Esters 3.6.1.1. (=0,71 Mol) werden mit 32 g $LiAlH_4$ in absolutem Äther reduziert. Nach der üblichen Aufarbeitung (Zersetzung ist hier nur mit Wasser durchzuführen) erhält man den Alkohol durch Destillatio i.Vak.

Ausbeute : 77 g = 85,6 % d.Th.

Kp₁₄ : 97,4° n_D^{18} : 1,4907

Lit. Kp₁₃ : 93 - 93,5° n_D^{20} : 1,4921

IR-Spektrum (Film): $\tilde{\nu} C=C$: 1635 cm^{-1} ; $\tilde{\nu} -OH$: 3333 cm^{-1} .

3.6.1.3. Tosylat des 2-(Cyclohexen-1-yl)äthanol ³⁸⁾

Zu 77 g des Alkohols (=0,61 Mol) fügt man langsam unter Kühlung die Lösung von 118 g (=0,66 Mol) p-Toluolsulfochlorid in 140 ml Benzol. Man läßt 15 h stehen, neutralisiert genau mit 2n HCl und nimmt das Tosylat in Äther auf. Nach sorgfältigem Waschen mit 5%iger HCl, $NaHCO_3$ -Lsg. und H_2O dampft man den Äther ab und erhält so das rohe Tosylat, das für die nachfolgende Solvolyse verwendet wird.

Ausbeute : 115 g = 68 % d.Th.

3.6.1.4. Solvolyse 38)

Spiro(2.5)octan-4-ol + (Bicyclo(4.2.0)octan-1-ol)

65 g Tosylat (=0,235 Mol) werden mit 40 g CaCO_3 in 800 ml Aceton/Wasser (20:80) vermischt und unter gutem Rühren 145 h bei einer Temperatur von 70-85° solvolysiert. (Parallelansatz: 40 g Tosylat). Danach wird mit 800 - 1000 g NaCl gesättigt, die organische Phase in Äther aufgenommen und noch 3 mal mit 200 ml Äther extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird zur Abtrennung von nicht umgesetztem Tosylat nochmals mit CaCO_3 versetzt und der Rückstand der Destillation unterworfen.

Ausbeute an isomeren Alkoholen: 16 g = 53 % d.Th.

K_{p15} : 80 - 85°

Lit. K_{p20} : 88 - 89° (reines Spiro(2.5)octan-4-ol)

Gaschromatographie: Säule: 2 m, Polyäthylenglykol (15% auf Celite 545, 60/100); 135° ;
1 atü H_2 ; D: 115 ml·min⁻¹ .

Es resultieren 2 Peaks: (1) $t = 10,25$ min und
(2) $t = 10,67$ min, die nicht ganz getrennt werden.

(1) = Spiro(2.5)octan-4-ol ca. 68 %

(2) = Bicyclo(4.2.0)octan-1-ol ca. 32 % +)

^{+) Das in geringer Menge auftretende Cyclohexenyläthanol³⁸⁾ ist gaschromatographisch nicht erkennbar.}

3.6.1.5. Spiro(2.5)octan-4-on

In Anlehnung an Arbeiten von Hanack ³⁸⁾ und Partch ³⁹⁾ wurde das Alkoholgemisch in Pyridin mit Bleitetraacetat oxydiert: man löst 35 g $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ (=0,079 Mol) in 200 ml trockenem Pyridin gibt 10 g (=0,079 Mol) des Alkoholgemisches (3.6.1.4.) dazu und erwärmt unter gutem Rühren auf 30-35°. In 10-12 h ist die Reaktion beendet. Die Farbe der Reaktionsmischung schlägt von rot nach gelb um. Nach Zugabe von 100 ml Äther neutralisiert man das Pyridin mit 2n HCl, filtriert von den ausgefallenen Bleisalzen ab und wäscht gut mit Wasser. Nach dem Einengen bleibt ein hellgelbes Öl zurück, das durch isotherme Kurzwegdestillation gereinigt wird.

Dazu bringt man die Substanz in eine geeignete, eng dimensionierte Destillationsapparatur, kühlt auf -70° und legt ein Vakuum von ca. 12 Torr an. Man sperrt durch einen Hahn die Verbindung zum Vakuum und destilliert das Keton aus einem Heizbad von 95° vorsichtig in die auf -70° gekühlte Vorlage.

Ausbeute : 3 g = 45 % d.Th. (vgl. Gaschromatographie)

Gaschromatographische Analyse: Bed. wie unter 3.6.1.4.

2 Peaks: (1): t = 7,5 min; 85% (Spiro(2.5)octan-4-on)
(2): t = 10,3 " ; 15% (Restl. Spiroalkohol)

Das ursprünglich anwesende Bicyclo(4.2.0)octan-1-ol stört also bei der Oxydation nicht, seine Oxydationsprodukte gelangen nicht in das Endprodukt.

Aus dem so gewonnenen Spiroketon läßt sich nach 3.1.2. ein gut kristallisierendes Tosylhydrazon darstellen.

Fp : 173,5 - 174,5° (CH_3OH /Wasser)

näheres unter 3.6.1.9.

Synthese des Spiroketons, Weg (b)

3.6.1.6. 2-Methylen-cyclohexanol-(1) 74)

70 g (=0,41 Mol) Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester werden mit 24 g LiAlH_4 (=0,63 Mol) in absolutem Äther reduziert. Man tropft den Ester während 2,5 h ein, erhitzt noch 2 h zum Rückfluß und zersetzt unter Kühlung mit Wasser. Zur Komplexbildung der Li- und Al-salze wird zusätzlich mit 200 ml 20%iger, wässriger K-Na-tartrat Lösung versetzt, intensiv ausgeäthert und nach dem Abdampfen des Äthers destilliert.

Ausbeute : 21 g = 47 % d.Th. 2-Methylen-cyclohexanol (I)

K_{p22} : 80 - 82,5°

2. Fraktion: 5 g = 11,4 % 1-Hydroxymethylcyclohexen

K_{p22} : 93 - 95°

(I) wurde gaschromatographisch geprüft (Bed. wie 3.6.1.4)

Reinheit : 96 %

3.6.1.7. Reindarstellung von Spiro(2.5)octan-4-ol

2-Methylen-cyclohexanol wurde unter Modifizierung der bei W.G. Dauben⁴⁰⁾ beschriebenen Methode in den Spiroalkohol überführt.

24 g (=0,37 Mol) hochaktives ZnCu-Paar (dargestellt nach Le Goff⁷⁵⁾, aktiviert und mit wenig J_2 , werden mit 180 ml trockenem Äther in einem 250 ml 3-Halskolben gebracht und unter gutem Rühren (Magnetrührer) 60 g (=0,45 Mol) Methylenjodid, gelöst in 20 ml Äther, eingetropft. Nach kurzem Anheizen mit einer IR-Lampe siedet das Gemisch nach Entfernen der Lampe noch ca. 0,5 h weiter. Man heizt noch 0,5 h zum Rückfluß und tropft dann ohne Heizbad 13 g (=0,104 Mol) 2-Methylen-cyclohexanol (in 20 ml Äther) langsam ein. Die Reaktion verläuft unter gelindem Sieden des Äthers; man erhitzt nach dem Eintropfen 2 h zu kräftigem Rückfluß und läßt dann über Nacht

bei 28-30° rühren. Nach dem Abkühlen auf 15° wird 70 ml konz. NH_4Cl Lösung zugesetzt, vom Niederschlag und der wässrigen Phase abgetrennt und letztere noch 2 mal kräftig mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge werden mit 3 mal 100 ml K_2CO_3 Lösung behandelt, danach mit 2 mal 100 ml gesättigter NaCl Lösung gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Die Hauptmenge des Äthers wird abgezogen und der Rückstand (Vol. ca. 10-12 ml) mit 50 ml einer Lösung von Na-methylat in Methanol vermischt. Man läßt 24 h stehen, fügt 150 ml Äther hinzu, wäscht wiederum mit konz. NaCl Lösung, trocknet die Ätherphase mit MgSO_4 und destilliert nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum.

Rohausbeute : 10 g = 69 % d.Th. (vgl. GC-Daten)

Gaschromatographie: Säule; 2 m, Polyäthylenglykol
(15% auf Celite 545, 60/100) 135°;
1,1 atü H_2 ; D: 118 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$

Peaks:

(1) : t = 7,5 min; 2-Methylencyclohexanol : 39 %
(2) : t = 8,9 " ; Spiro(2.5)octan-4-ol : 61 %

Präparative Trennung: Gerät GGCI; Säule: 200 x 3,2 cm,
Polyglykol 20.000 (15% auf Kieselgur) 100°, 0,7 atü He

IR-Spektrum (Film): $\bar{\nu}$ -OH : 3333 cm^{-1} ; $\bar{\nu}$ CH() : 3049 cm^{-1}
 $\triangleright$ Ring: 1011 cm^{-1} ; $\bar{\nu}$: 858 cm^{-1}
vgl. 38)

NMR-Spektrum: Singulett : 6,8 τ (1H) (-OH)
Multipllett: 8,1 τ (1H) (-C-H)
Multipllett: 8,4 τ (8H) (-CH₂-)
sym. { Multipllett: 9,6 τ (2H) } Cyclopropanprotonen
Multipllett: 9,8 τ (2H)
vgl. 38) und Anhang

3.6.1.8. (vgl. 3.6.1.5.) Spiro(2.5)octan-4-on

Nach 3.6.1.7. dargestelltes Spiro(2.5)octan-4-ol wurde analog 3.6.1.5. mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ in Pyridin oxydiert, durch Kurzwegdestillation gereinigt und gaschromatographisch untersucht.

Ausbeute : 46 % d.Th. ; das Produkt ist zu 87 % rein.

IR-Spektrum (Film) : $\tilde{\nu} \text{ C=O}$: 1704 cm^{-1}

2.4-Dinitrophenylhydrazon, Fp: $158 - 160^\circ$ (Äthanol)³⁸⁾

3.6.1.9. Spiro(2.5)octan-4-on-tosylhydrazon

Darstellung nach 3.1.2. (in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$); die Tosylhydrazonmenge wird entsprechend dem Reinheitsgrad des Ketons dosiert. Das Tosylhydrazon bildet transparente Prismen und ist nach 2 maligem Umkristallisieren aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (3:1) analysenrein.

Fp: $173,5 - 174,5^\circ$ IR-Spektrum: siehe 3.1.2.

Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	berechnet	gefunden
	C 61,61 %	C 61,70 %
MG: 292,41	H 6,89 %	H 7,14 %
	N 9,58 %	N 9,51 %

3.6.2. Umsetzungen mit dem Tosylhydrazon 3.6.1.9.

3.6.2.1. Photolyse des Tosylhydrazon-Na-salzes

In diesem Falle wurde die Photolyse im Halbmikromaßstab durchgeführt: das Na-salz wird gemäß 3.1.3.3. durch Umsetzen des Tosylhydrazons mit Natriummethylat in trockenem Diäthylenglykol-dimethyläther dargestellt (typischer Ansatz: 730 mg = 0,0025 Mol Tosylhydrazon) und in ein Quarz-Mantelgefäß von 14 l Inhalt gebracht. Dieses wird über den Kühlstutzen der Belichtungsapparatur gezogen und genau in Höhe des Brenners (Abb. S.63) befestigt; ein kleines Azotometer dient zur Stickstoffmessung. Nach

5-6 h ist die Photolyse beendet (N_2 -Menge 59 ml = 96% d.Th.)
Na-p-toluolsulfinat ist kristallin an der Wandung des Mantelgefäßes abgeschieden; man arbeitet wie üblich mit Wasser/Pentan auf.

(A) Gaschromatographische Analyse: SYSTEM

Arbeitsbedingungen		Folgeprodukte u. GC-Daten			
Säule	"O"	Peaks	Verh.	t	$t_R^a)$
L	2 m				
T	100°				
D	57 ml·min ⁻¹				
Pi	0,5 atü H ₂				
DET	WLD				
I	3	(I)			
		(II)			
		b)			
Absolute Ausbeute : 70 % d.Th.					

a) bezogen auf Bicyclo(4.2.0)octen-7 als Standard.

b) einem Teil der Pentanlösung nachträglich zugesetzt.

(B) Präparative Gaschromatographie: Säule: 200 x 3,2cm,
Silikonöl (15% auf
Kieselgur 0,2-0,3mm);
He als Trägergas;
Gerät: GGCI

Abtrennung von: (II) 1.6-Bicyclo(4.2.0)octen

(I) UX konnte wegen seines geringen Anteils nicht isoliert werden.

(C) Identifizierung:

IR-Spektrum in der Gasphase:

PE-421 : Gittergerät. 10 cm Gasklivette.

Hauptbanden: 2948; 2937; 2927; 2892; 2853; 2846; 1450;
1443; 1272; 1262; 1235; 1140; 942 (w);
881 cm^{-1}

keine Banden im Bereich 1500 - 1700 cm^{-1}

NMR-Spektrum: 20%ige Lösung in CCl_4 mit Tetramethylsilan
als innerem Standard.

- (1) Singulett : 7,57 τ (4H) Vierring- CH_2 -Protonen
(2) 2 Multipletts: 8,15 τ u. 8,34 τ (nicht ganz getrennt)
(8H) Sechsring- CH_2 -Protonen

Die Zuordnung für $\Delta^{1.6}$ -Bicyclo(4.2.0)octen vgl. S.49 u.
Anhang.

Analyse: C_8H_{12}	berechnet	gefunden
	C 88,82 %	C 88,64 %
MG: 108,18	H 11,18 %	H 11,25 %

3.6.2.2. Partielle Hydrierung

Teile des Pentanextrakts der Photolyse (3.6.2.1) wurden
unter verschiedenen Bedingungen hydriert, und zwar:

- a) Pentan / PtO_2 vgl. 3.5.2.2.
b) Pentan / PtO_2 unter Zusatz von Eisessig

Ergebnis:

- a) nur UX wird hydriert (zu 86%); $\Delta^{1.6}$ -Bicyclo(4.2.0)octen
bleibt unverändert.
b) $\Delta^{1.6}$ -Bicyclo(4.2.0)octen wird hydriert (zu 17 %);
UX bleibt unverändert.

Gaschromatographie : Bedingungen wie unter 3.6.2.1.

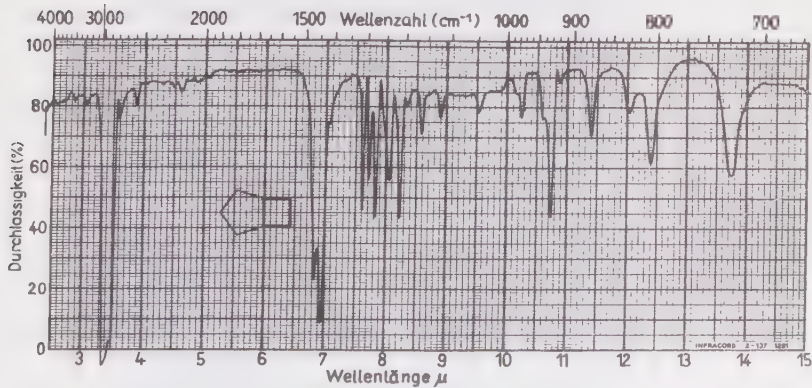
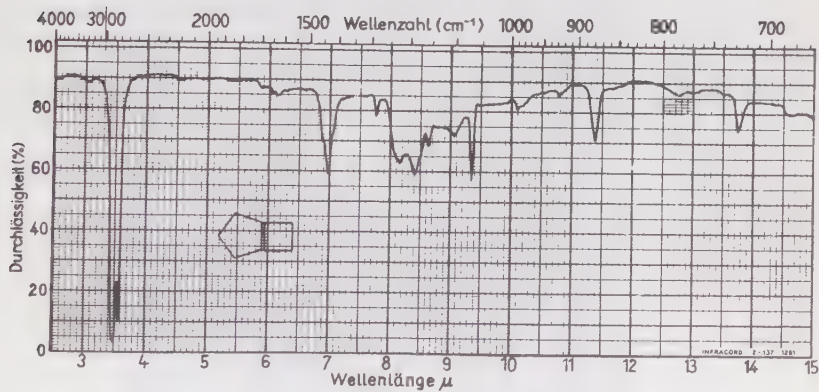
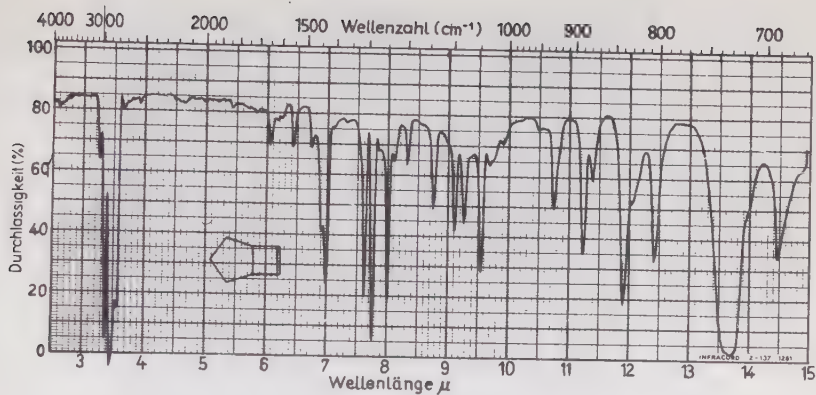
Peaks +)	t	t _R ++)
a) UX	5,80	0,84
UXH	6,30	0,91
	7,55	1,09
b) UX	5,80	0,84
	6,90	1,00
	7,55	1,09

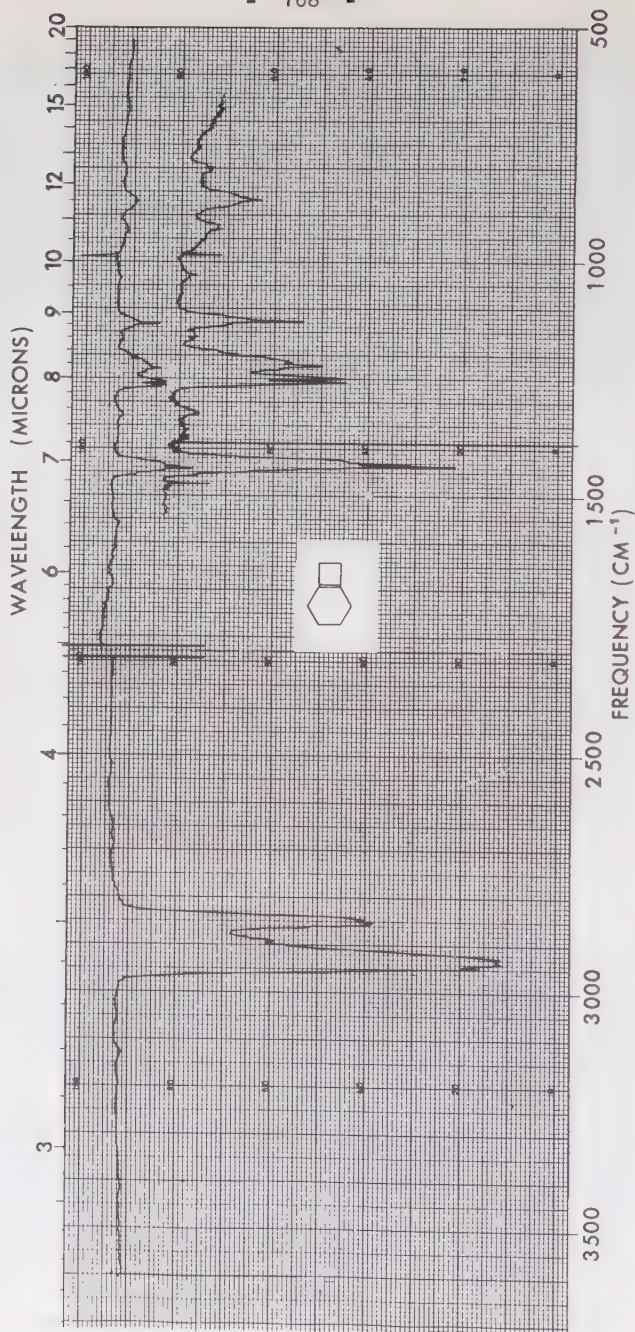
+) Pentan und Toluol sind nicht mit einbezogen

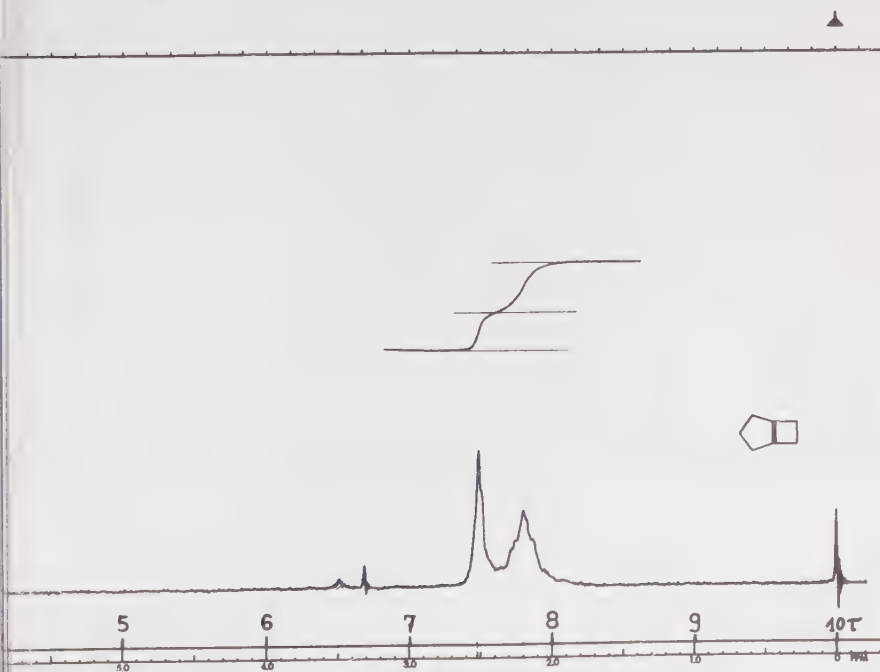
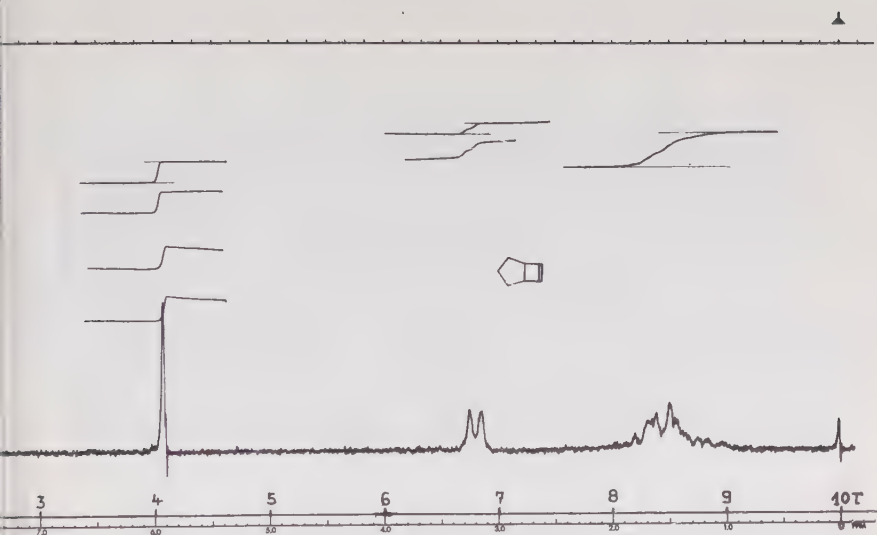
++) bezogen auf Bicyclo(4.2.0)octan

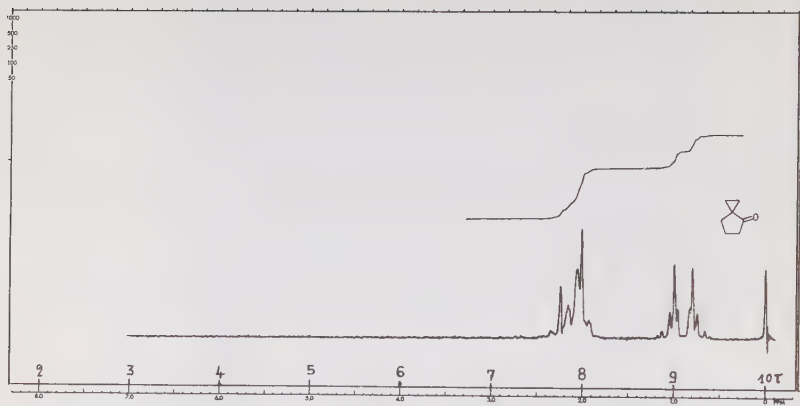
Zum Vergleich :

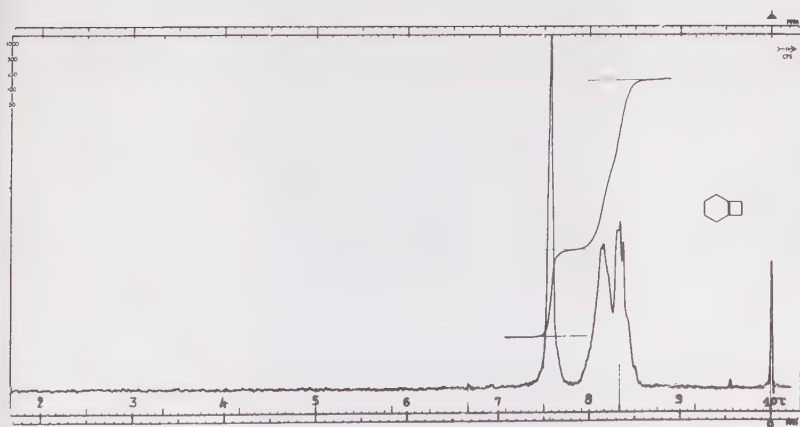
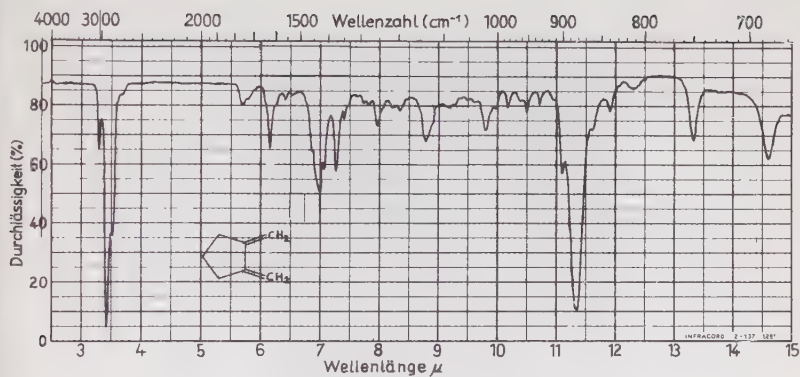
	t	t _R	
	6,90	1,00	authent. Probe
	5,12	0,74	" "

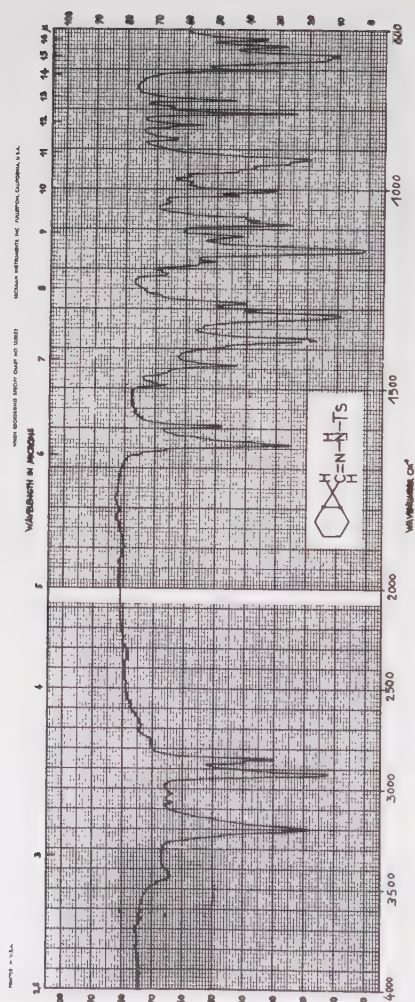












4. Literaturverzeichnis

- 1) W. Kirmse
"Carbene Chemistry", Academic Press 1964
- 2) L. Friedman, H. Shechter
J. Amer. chem. Soc. 82, 1002 (1960)
- 3) J.M. Kaufmann, J.A. Smith, G.G. Vander Stouw,
H. Shechter
J. Amer. chem. Soc. 87, 937 (1965)
- 4) W.R. Bamford, T.S. Stevens
J. Chem. Soc. 1952, 4735
- 5) H. Schultheiß
Dissertation, Marburg/L., 1950
H.S. Bien
Dissertation, Marburg/L., 1951
- 6) J.W. Powell, M.C. Whiting
Tetrahedron 7, 305 (1959)
L. Friedman, H. Shechter
J. Amer. chem. Soc. 81, 5512 (1959)
C.H. De Puy, D.H. Froemsdorf
J. Amer. chem. Soc. 82, 635 (1960)
- 7) J.A. Smith, H. Shechter, J. Bayless, L. Frieman
J. Amer. chem. Soc. 87, 659 (1965)
- 8) W.G. Dauben, F.G. Willey
J. Amer. chem. Soc. 84, 1497 (1962)
- 9) G. Herzberg, H. Shoosmith
Nature, London 183, 1801 (1959)
- 10) G. Herzberg
Proc. Roy. Soc. A 262, 291 (1961)

- 11) H.M. Frey
J. Amer. chem. Soc. 82, 5947/ (1960)
- 12) K.R. Kopecky, G.S. Hammond, P.A. Leermakers
J. Amer. chem. Soc. 83, 2397 (1961)
84, 1015 (1962)
- 13) R.S. Rabinovitch, D.W. Setser
J. Amer. Chem. Soc. 83, 750 (1961)
- 14) W. von E. Doering, G.R. BATTERY, R.G. Laughlin,
N. Chaudhuri
J. Amer. chem. Soc. 78, 3224 (1956)
- 15) D.B. Richardson, M.C. Simmons, J. Dvoretzky
J. Amer. chem. Soc. 83, 1934 (1961)
- 16) H.M. Frey
Proc. chem. Soc. London, 1959, 318
- 17) G. von BünaU, P. Potzinger, G.O. Schenck
Angew. Chemie, 76, 577 (1964)
- 18) K. Horn
Diplomarbeit, Marburg/L. 1966
- 19) H.M. Frey, I.D.R. Stevens
Proc. chem. Soc. (London) 1964, 144
- 20) J. Bayless, L. Friedman., J.A. Smith, F.B. Cook
H. Shechter
J. Amer. chem. Soc. 87, 663 (1965)
- 21) P.K. Freeman, D.G. Kuper
J. org. Chemistry, 30, 1047 (1965)
- 22) S.J. Cristol, J.K. Harrington
J. org. Chemistry, 28, 1413 (1963)
- 23) J.W. Wilt, J.M. Kosturik, R.C. Ortowski
J. org. Chemistry, 30, 1052 (1965)

- 24) K.B. Wiberg, J.M. Lavanish
J. Amer. chem. Soc. 88, 365 (1966)
- 25) P.S. Skell, R.M. Etter
Proc. chem. Soc. (London) 1961, 443
J.A. Berson, E.S. Hand
J. Amer. chem. Soc. 86, 1978 (1964)
- 26) A. Lauchenauer, H. Schünz
Helv. chim. Acta, 32, 1265 (1949)
- 27) W. Kirmse, M. Buschhoff
Angew. Chem. internat. Ed. 4, 692 (1965)
- 28) F. Korte, K.H. Büchel, F.F. Wiese
Liebigs Ann. Chem. 664, 114 (1964)
- 29) B. Ilosway
Ber. dtsch. Chem. Ges. 32, 2697 (1899)
- 30) A.S. Dreiding
persönliche Mitteilung.
- 31) Max Rey, A.S. Dreiding
Helv. chim. Acta, 48, 1985 (1965)
- 32) KM. Shumate, P.N. Neuman, G.J. Fonken
J. Amer. chem. Soc. 87, 3996 (1965)
- 33) S. Borsic, J.D. Roberts
J. Amer. chem. Soc. 87, 1056 (1965)
und dort zit. Literatur
- 34) H.M. Frey, I.D.R. Stevens
J. Chem. Soc. (London) 1964, 4700
- 35) R. Mayer, H-J. Schubert
Chem. Ber. 91, 768 (1958)
- 36) R. Mayer, G. Wenschuh, W. Töpelmann
Chem. Ber. 91, 1616 (1958)

- 37) J.M. Conia, P. Leriverend, J.L. Bonket
Tetrahedron Letters, 1964, 3189
- 38) M. Hanack, H.J. Schneider
Liebigs Ann. 686, 8 (1965)
- 39) R.E. Partch
Tetrahedron Letters, 1964, 3071
- 40) W.G. Dauben, G.H. Berenzin
J. Amer. chem. Soc. 85, 463 (1963)
- 41) K.B. Wiberg, B.J. Nist
J. Amer. chem. Soc. 83, 1226 (1961)
- 42) G.V. Smith, H. Kriloff
J. Amer. chem. Soc. 85, 2016 (1963)
- 43) R.C. Lord, D. G. Rea
J. Amer. chem. Soc. 79, 2401 (1957)
- 44) N.B. Colthup, L.H. Daly, St.E. Wiberley
"Introduction to IR- and RAMAN-Spektoscopy"
Academic Press, New York, London 1964
- 45) G. Wächtershäuser
Dissertation, Marburg/L., 1965
- 46) A.C. Cope, T.A. Liss, G.W. Wood
J. Amer. chem. Soc. 79, 6287 (1957)
- 47) A.T. Blomquist, J. Wolinsky, Y.C. Meinwald
J. Amer. chem. Soc. 78, 6057 (1956)
- 48) E. Vogel
Liebigs Ann. 615, 14 (1958)
- 49) R. Criegée, K. Noll
Liebigs Ann. 627, 1 (1959)

- 50) R.B. Woodward, Roald Hoffman
J. Amer. chem. Soc. 87, 395 (1965)
- 51) R.B. Woodward, Roald Hoffman
J. Amer. chem. Soc. 87, 2046 (1965)
- 52) W. Kirmse, K. Horn
unveröffentlicht
- 53) N.C. Deno, J.S. Liu, J.O. Turner, D.N. Lincoln,
R.E. Fruit jr.
J. Amer. chem. Soc. 87, 3000 (1965)
- 54) N.C. Deno, H.G. Richey, J.S. Liu, J.D. Hodge
J.J. Houser, M.J. Wisotsky
J. Amer. chem. Soc. 84, 2016 (1962)
- 55) C.U. Piffenau, jr., G. Olah
J. Amer. chem. Soc. 87, 2998 (1965)
- 56) J.D. Roberts, R.H. Mazur
J. Amer. chem. Soc. 73, 2509 (1951)
73, 3542 (1951)
- 57) R.H. Mazur, W.N. White, D.A. Semenow, C.C. Lee,
M.G. Silver, J.D. Roberts
J. Amer. chem. Soc. 81, 4390 (1959)
- 58) P.S. Skell, R.R. Engel
J. Amer. chem. Soc. 87, 4664 (1965)
- 59) F. Ebel, R. Brunner, P. Mangelli
Helv. chim. Acta 12, 19 (1929)
- 60) J. Meinwald, S.S. Labana, M.S. Chadha
J. Amer. chem. Soc. 85, 582 (1963)
- 61) R.T. La Londe, M.A. Tobias
J. Amer. chem. Soc. 86, 4068 (1963)

- 62) W. Kirmse, K-H. Pook
Chem. Ber. 98, 4022 (1965)
- 63) M.St.C. Flett
"Physical Aids to the Organic Chemist"
Elsevier, Amsterdam - New York, 1962
und dort zit. Literatur
- 64) C.H. De Puy, D.H. Froemsdorf
J. Amer. chem. Soc. 82, 636 (1960)
- 65) W. Kirmse, L. Horner
Chem. Ber. 89, 2762 (1956)
- 66) K-H. Pook
Diplomarbeit, Marburg/L., 1964
- 67) W.G. Dauben, L.E. Cargill
Tetrahedron 12, 186 (1961)
- 68) O.L. Chapman, D.J. Pasto, G.W. Borden,
A.A. Griswold
J. Amer. chem. Soc. 84, 1220 (1962)
- 69) M. Busseron, R. Jaquier, R. Fraissé
C.R. hebdom. Séances Acad. Sci. 243, 1880 (1956)
- 70) W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel
Liebigs Ann. 560, 1 (1948)
- 71) E. Vogel
Angew. Chemie 65, 346 (1953)
N.L. Allinger, M.A. Miller, L.A. Tusaus
J. org. Chemistry, 28, 2555 (1963)
- 72) K.M. Shumate, G.J. Fonken
J. Amer. chem. Soc. 88, 1073 (1966)
- 73) D.E. Applequist, J.A. Langrebe
J. Amer. chem. Soc. 86, 1543 (1964)

- 74) A.S. Dreiding, J.A. Hartmann
J. Amer. chem. Soc. 75, 939 (1953)
- 75) E. Le Goff
J. org. Chemistry, 28, 870 (1963)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Kirmse,
danke ich für die stets gewährte wissenschaftliche
Beratung und Unterstützung bei der Durchführung
dieser Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für
die finanzielle Förderung.

Lebenslauf

Am 28. November 1933 wurde ich, Karl-Heinz Pook, in Stemmen (Kreis Schaumburg-Lippe), als Sohn des Fliesenlegers Karl Pook und dessen Ehefrau Sophie geb. Köller geboren.

Die Grundschule in Seggebruch besuchte ich von 1939 bis 1944. Vom August 1944 an ging ich auf das Gymnasium Adolfinum zu Bückeburg und legte am 4. März 1954 die Reifeprüfung ab.

Nach eineinhalb Semestern Chemiestudium an der TH Hannover (1955) nahm ich zum Wintersemester 1956/57 das Studium der Chemie an der Philipps-Universität Marburg auf. Am 21. Dezember 1960 legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung ab, am 11. Juni 1963 die Diplomchemiker - Hauptprüfung.

Die vorliegende Arbeit wurde von Juli 1963 bis Februar 1966 am organisch Chemischen Institut der Philipps - Universität Marburg ausgeführt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Balli, Bär, Dimroth, Hafner, Hock, Hünig, Kamke, Kautsky, Kirmse, Kuhn, Mahr, Musso, Pfeil, Schmidt, Walcher, Witt, Zilliken.

